Thermische und photochemische Umlagerungen an λ^5-Phosphorinen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
beim Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg an der Lahn

vorgelegt von

Manuel-Arturo Constenla
aus San Jose, Costa Rica (Centralamerika)

Marburg an der Lahn 1973

Thermische und photochemische Umlagerungen an λ^5-Phosphorinen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
beim Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg an der Lahn

vorgelegt von

Manuel-Arturo Constenla
aus San Jose, Costa Rica (Centralamerika)

Marburg an der Lahn 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als Dissertation angenommen
am: 22. Mai 1973

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Mai 1973

Berichterstatter: Professor Dr. Karl Dimroth
Mitberichterstatter: Professor Dr. Günther Maier

Vervielfältigt und gedruckt mit Unterstützung
des Deutschen Akademischen Austauschdienstes.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A.	Einleitung	1
B.	Allgemeiner Teil	8
1.	Synthesen und Strukturen der Ausgangsphosphorine und der Produkte der thermischen Umlagerung.	8
1.2.	Thermische Umlagerung von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin (6).	8
1.2.2.	Säurekatalysierte cis-trans-Isomerisierung von 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (8).	12
1.3.	1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4-diphenyl-6-t-butyl-λ^5-phosphorin (7).	16
1.4.	Thermische Umlagerung von 7 .	20
1.5.	Quecksilber(II) Salze der p-substituierten-Benzoesäuren.	22
1.6.	1.1-Dibenzoyloxy-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin (21).	24
1.7.	Umsetzung von 2.4.6-Triphenyl-λ^3-phosphorin mit Quecksilber(II)benzoat in Gegenwart von Isopropanol	27
1.7.1.	Zusammenstellung der dargestellten Benzoyloxy-substituierten λ^5-Phosphorine	28
1.8.	1-Isopropoxy-1-(p-methoxyphenoxy)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin (26)	37
1.9.	Thermische Umlagerung von 1-Isopropoxy-1-(p-substituierten-benzoyloxy)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorinen.	41
2.	Thermische Rückumlagerung der photochemisch erzeugten 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-substituierten-benzoyl)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexadiene-(2.4).	45
3.	Kinetik der thermischen Umlagerung von λ^5-Phosphorinen in λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4)	46

		Seite
3.1.	Stöchiometrie der Reaktion .	46
3.2.	Kinetische Messungen.	49
3.3.	Gültigkeit des Lambert-Beerschen-Gesetzes.	50
3.4.	Bestimmung der Reaktionsordnung. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung.	50
3.5.	Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten. Aktivierungsparameter der Hinreaktion.	54
3.5.1.	Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten. Aktivierungsparameter der Rückreaktion.	57
3.6.	Reaktionskonstanten der thermischen Umlagerung von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.-diphenyl-6-t-butyl- λ^5-phosphorin (7) und ihre Temperaturabhängigkeit.	57
3.7.	Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.	58
3.8.	Lineare Freie-Energie Beziehung.	59
3.9.	Thermodynamik der thermischen Umlagerungen.	61
4.	Diskussion des Mechanismus der thermischen Umlagerung von λ^5-Phosphorinen.	67
5.	Synthesen und Strukturen der Produkte der photochemischen Umlagerungen an λ^5-Phosphorinen.	74
5.1.	Umlagerung von 1-Isopropoxy-1-(p-substituierten-benzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorinen mit sichtbarem Licht.	74
5.2.	Zusammenstellung der photochemisch dargestellten λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4).	76
6.	Die photochemische Umlagerung von 1.1-Dibenzoyloxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (21).	84
7.	Photochemie des 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorins (6) und des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadiens-(2.4) (8).	89
7.1.	Identifizierung und Strukturbeweise der Photoprodukte 12 - 15	92
7.2.	Photochemische Cycloreversion des 1.3.5-Triphenyl-6-methyl-8-isopropoxy-8-oxo-7-oxa-8-	

		Seite
	phospha-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4) (15).	103
8.0	Kinetik der photochemischen Umlagerung von λ^5-Phosphorinen.	104
8.1.	Die chemisch aktiven Wellenlängen.	104
8.2.	Die Natur der Ausgangsphosphorine und der Photoprodukte. Stöchiometrie der Umlagerung.	106
8.3.	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung.	109
8.4.	Lösungsmittelabhängigkeit der photochemischen Umlagerung von 1-Isopropoxy-1-(p-nitrobenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (28).	112
8.5.	Lineare Freie-Energie Beziehung der photochemischen Umlagerung von λ^5-Phosphorinen in die entsprechenden λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4).	113
9.	Diskussion.	115
9.1.	Ergebnisse zum Mechanismus der Photoumlagerung der 1-Isopropoxy 1-p-substituierten-benzoyloxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorine.	115
9.2.	Zum Mechanismus der Photoreaktion von 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (8).	119
C.	Zusammenfassung.	121
D.	Experimenteller Teil.	122
	Literaturverzeichnis.	154
	Anhang: Verzeichnis der neudargestellten Verbindungen.	

HINWEISE

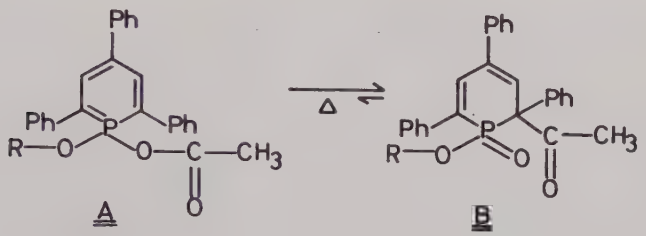
In dieser Arbeit wurden u. a. folgende Symbole verwendet:

c_x : Molare Konzentration
E : Molarer Extinktionskoeffizient in l/mol ·cm.
ED : Extinktionsdifferenzen (Diagramme).
H : Enthalpie
G : Freie Enthalpie
k : Geschwindigkeitskonstante
K : Gleichgewichtskonstante
$\underline{k}$: Boltzmannsche Konstante
$\varkappa$: Transmissionskoeffizient
M : Molarität
ρ : Reaktionskonstante
σ : Substituentenkonstante
S : Entropie
T : Temperatur
t : Zeit
t-Butyl : tertiär-Butyl
$\neq$: Zeichen für Aktivierungsparameter

Hochgestellte arabische Zahlen weisen auf das Literaturverzeichnis hin. Die im Experimentellen Teil (D) aufgeführten Verbindungen sind mit arabischen Zahlen gekennzeichnet. Im übrigen wurden die Regeln des "Handbook for Authors of Papers in the Journals of the American Chemical Society", Washington, 1967, befolgt.

A. EINLEITUNG

Den Ausgangspunkt für diese Arbeit bildete eine Beobachtung von A.Hettche[1] : 1-Acetoxy-1-alkoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorine A lagern sich beim Erhitzen im trockenem Toluol unter Wanderung einer Acetylgruppe vom Phosphor an das C-Atom 6 in die Derivate der λ^5 -Phosphacyclohexadiene-(2.4) B um:

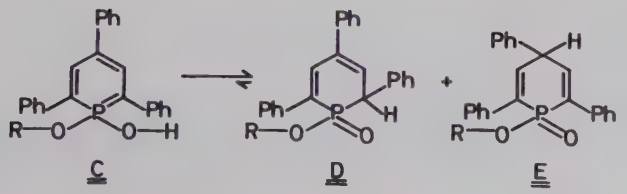


R=CH_3, $(CH_3)_2CH$

Aus dem "aromatischen" λ^5-Phosphorin-System entsteht hierbei unter Bildung einer P=O Bindung ein nicht voll delokalisiertes cyclisches System.

Den Mechanismus dieser neuartigen Umlagerung habe ich im einzelnen untersucht.

Diese Umlagerung hat formelle Aehnlichkeit mit dem tautomeren Gleichgewicht[2] zwischen 1-Alkoxy-1-hydroxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorinen C und den λ^5-Phosphacyclohexadienen D und E :



Wie insbesondere durch ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen ist, liegen diese Verbindungen hauptsächlich in der Struktur $\underline{\underline{D}}$ vor, wobei ein geringer Anteil der isomeren λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2,5) $\underline{\underline{E}}$ nicht ausgeschlossen werden kann.

Dieses tautomere Gleichgewicht unterscheidet sich von der Acetyl-Wanderung in mechanistischer Hinsicht vorallem durch seine p_H Abhängigkeit. In basischem Medium wird nämlich, wie sich aus dem Auftreten der sehr starken Fluoreszenz erkennen lässt, das Anion des 1-Alkoxy-1-hydroxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorins stark begünstigt. Dem Auftreten des anderen Isomeren $\underline{\underline{E}}$ dürfte ein intermolekularer ionischer Mechanismus zugrunde liegen, und ist deshalb von der Acetyl-Wanderung $\underline{\underline{A}} \rightleftarrows \underline{\underline{B}}$ streng abzugrenzen.

Wie diese Arbeit zeigt, gelangen mechanistische Untersuchungen der Acyl-Wanderung $\underline{\underline{A}} \rightleftarrows \underline{\underline{B}}$ überraschend gut.

Die folgenden Beobachtungen und Versuche scheinen mir in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse:

1. Die Umlagerungen vom Typ $\underline{\underline{A}} \rightleftarrows \underline{\underline{B}}$ führen zu von beiden Seiten aus erreichbaren Gleichgewichten.

2. Die Acyl-Wanderung $\underline{\underline{A}} \rightleftarrows \underline{\underline{B}}$ verläuft ganz einheitlich (stereoselektiv und regiospezifisch). Bei Ausschluss von Luft und Licht wird die Reaktion nicht von Nebenprodukten begleitet.

3. Ausgangs- und Endprodukte lassen sich als reine kristallisierte Verbindungen isolieren und durch ihre spektroskopische Eigenschaften charakterisieren.

4. Die spektroskopische Eigenschaften von Ausgangs- und Endprodukten sowohl im UV/Vis als auch im ^{1}H-NMR-Spektrum unterscheiden sich so stark, dass sie zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden können. Dadurch ist es möglich, die Umlagerung sowohl in ihrer Kinetik als auch in ihrer Thermodynamik zu studieren.

5. Durch die Synthese der neuen in p-Stellung verschieden substituierten Benzoyloxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phospho-

rine wurde es möglich, die Lineare Freie Energie Beziehung aufzustellen und den Einfluss elektronendonatorischer und -acceptorischer Gruppen zu studieren.

6. Die Umlagerung wird nicht durch Säuren oder andere Agentien katalysiert. Auch Autokatalyse wurde nicht gefunden. Der Verlauf der thermischen Umlagerung lässt sich sehr gut reproduzierbar messen. Licht und Sauerstoff (Oxidation) müssen ausgeschlossen werden.

7. Lichteinwirkung führt zu einer analogen Umlagerung, die gesondert untersucht wurde und hinsichtlich der Linearen Freien Energiebeziehung anderen Gesetzen gehorcht.

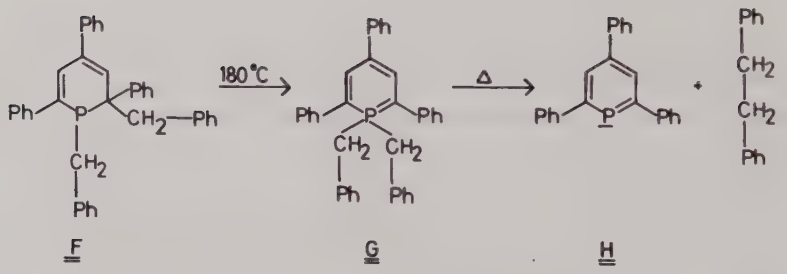
8. Das Studium der photoinduzierten Umlagerung führte zu interessanten neuartigen Photoreaktionen in der Phosphorinreihe. Die photochemischen Umlagerungen der λ^5-Phosphorine in die entsprechenden λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4) sind die ersten pericyclischen Photoreaktionen der λ^5-Phosphorine, die bekannt werden.

Zum Studium der Umlagerungsreaktionen waren eine Reihe präparativer Arbeiten notwendig, über die im Allgemeinen Teil dieser Arbeit zusammenfassend berichtet wird.

Zuvor sollen noch einige allgemeine Bemerkungen über bisher bekannte Umlagerungen in der Phosphorinreihe angeführt werden.

1) Umlagerung von 1.6-Dibenzyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien(2.4) F zu 1.1-Dibenzyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin G

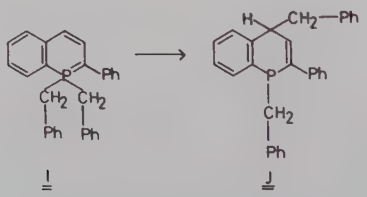
Wie G.Märkl und A.Merz[3] gefunden haben, lagert sich die Verbindung F beim Erhitzen auf etwa 180°C in die Verbindung G um. Diese spaltet bei weiterem Erhitzen Dibenzyl ab und geht schliesslich in das 2.4.6-Triphenyl- λ^3-phosphorin über, das als das thermisch stabile Produkt (zusammen mit Dibenzyl) anzusehen ist.



Eine Rückumlagerung von G nach F wurde nicht beobachtet. Der Mechanismus dieser Umlagerung ist nicht näher untersucht worden, doch spricht vieles für einen radikalischen Verlauf.

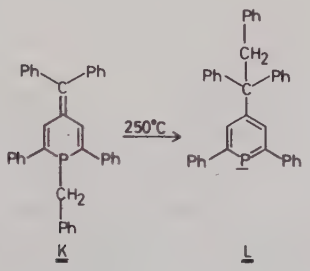
2)Umlagerung des 1.1-Dibenzyl-2-phenyl-phosphanaphthalins.

G. Märkl und K.-H. Heier[4]) fanden küzlich, dass 1.1-Dibenzyl-2-phenyl-phosphanaphthalin (I) beim Erhitzen auf 220-230°C nicht Dibenzyl abspaltet, sondern eine Umlagerung zu dem 1.4-Dihydrophosphanaphthalin-Derivat J erleidet. Für den andersartigen Verlauf dürfte die geringere Aromatizität des Phosphanaphthalin-Systems verantwortlich sein.



3) Methylen-phosphacyclohexadien-Phosphabenzol-Umlagerung.

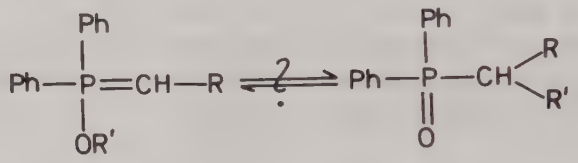
Eine andere thermische Umlagerung erfährt das Dihydrophosphorin-Derivat K beim Erhitzen auf 250°C, wie ebenfalls G.Märkl und E.Fischer[5] vor kurzem fanden. Hier entsteht aus dem Dihydrophosphorin- das Phosphorin-Derivat L .
Die Reaktion scheint radikalisch und intermolekular abzulaufen, wie Kreuzungsexperimente ergaben:



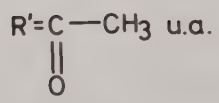
K L

Da es sich beim Phosphorin-System um einen 6π -Sechsring-Heterocyclus handelt, der im Gegensatz zu allen anderen 6-Ring-Heterocyclen mit einer 6π -Delokalisierung elektronenreich ist, kann keine dieser Umlagerungen mit denen der Pyridinreihe oder ähnlicher Heterocyclen verglichen werden. Auch die von mir studierte Reaktion $A \rightleftarrows B$ ist nicht mit den genannten Phosphorin-Umlagerungen vergleichbar, da hier nicht der Substituent vom Phosphor, sondern von dem an ihm befindlichen Sauerstoffatom abgelöst wird. Entscheidend für die Stabilität der beiden Reaktionspartner scheint einerseits die Bildung des "aromatischen" λ^5-Phosphorin-Systems anderseits die Bildung der P=O Bindung zu sein.

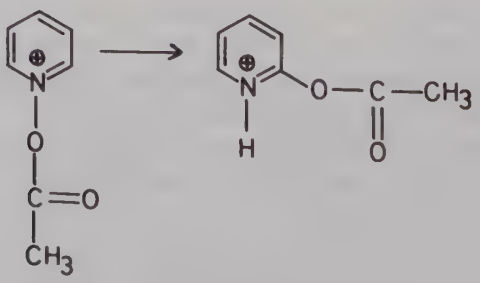
Soweit mir bekannt ist, sind in der Ylid-Chemie[6] Umlagerungen dieses Typus bisher nicht gefunden worden:



M N

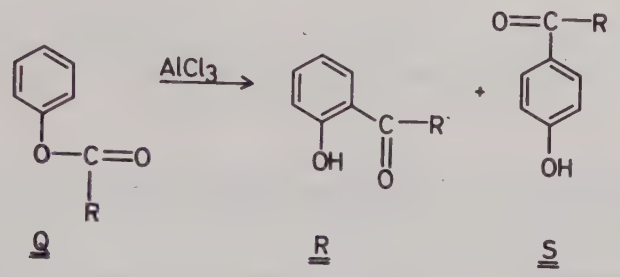


Nur formal besteht eine Aehnlichkeit mit der Arbuzow-Reaktion[7], bei der ein vierbindiges Phosphorkation unter Abspaltung eines R-Kations in fünfbindigen Phosphor übergeht. Immerhin ist auch hier die Ausbildung der P=O Bindung für den Ablauf entscheidend. Die bekannte Reaktion von Pyridin-N-oxyden mit Essigsäureanhydrid[8], die über ein Pyridinium-N-O-Acetat verläuft, ist den aus der Phosphorinreihe bekannten Reaktionen noch am ähnlichsten. Hier wird jedoch keine O-C sondern eine N-O-Bindung gelöst und keine C-C sondern eine neue C-O-C-Bindung gebildet:



O P

Grössere Aehnlichkeit besteht dagegen mit der Friesschen Umlagerung von Phenolestern[9] und Aryläthern[10].



Q R S

Allerdings handelt es sich hier um eine durch Lewis-Säuren katalysierte Reaktion, und die Rückumlagerung (ebenfalls säurekatalysiert) wird angenommen, um die Isomerisierung der o-Hydroxy-phenone in die p-Hydroxy-phenone oder umgekehrt, zu erklären.

In unserem Fall $\underline{A} \rightleftarrows \underline{B}$ verläuft die Umlagerung sicher rein thermisch, unkatalysiert und nur sehr geringfügig vom Lösungsmittel beeinflusst. Wir nehmen daher einen synchronen Verlauf im Sinne einer elektrocyclischen Reaktion an für den die Woodward-Hoffmann Regeln gelten.

Auch die photochemische Acyl-Wanderung, erinnert an die Photo-Fries-Umlagerung[11]. Doch auch hier zeigen sich beachtenswerte Unterschiede, auf die ich später eingehen werde.

B. ALLGEMEINER TEIL

1. Synthesen und Strukturen der Ausgangsphosphorine und der Produkte der thermischen Umlagerungen.

1.1. Zur Darstellung und Struktur von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (6).

Verbindung 6 wird nach A.Hettche und K.Dimroth[12] mittels der Zweistufenoxydation von W.Städe[13], aus 2.4.6-Triphenyl- λ^3-phosphorin (4) mit Quecksilberacetat in Gegenwart von Isopropanol hergestellt. Die Struktur ist durch eingehende spektroskopische Untersuchungen gesichert.

1.2. 1-Isopropoxy-1r -oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (8)

Durch mehrstündiges Erhitzen von 6 im Toluol oder 1.4-Dioxan zum Sieden erhält man die farblose und gut kristallisierte Verbindung 8 . Von besonderem Interesse für die vorliegende Arbeit sind die strukturellen Eigenheiten des λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4)-Systems.

1.2.1. Strukturuntersuchungen.

Die Carbonylfunktion der Acetylgruppe läßt sich im IR-Spektrum an der starken Absorption bei 1695 cm^{-1} erkennen, sie liegt in dem Bereich für Ketone dieses Typs[14]. Die noch stärkere Bande bei 1235 cm^{-1} zeigt die P=O Valenzschwingung an[15]. Die P-O-Isopropyl-Schwingung erscheint als doppelte Bande bei 960 und 965 cm^{-1}. Die gegenüber Alkylphosphaten[16] (1050 -995 cm^{-1}) nach niederen Wellenzahlen verschobene Absorption ist nicht ungewöhnlich; sie folgt der allgemeinen Richtung, daß die Absorptionsbanden einer Valenzschwingung sich um so weiter gegen längere Wellen verschieben je weniger

elektronegativ die Substituenten am Phosphor sind (mit Ausnahme des Fluors).

Im UV/Vis Spektrum (Abb.1) wird das Phosphacyclohexadien-(2.4)-system durch die langwellige Absorption bei 343 nm belegt.

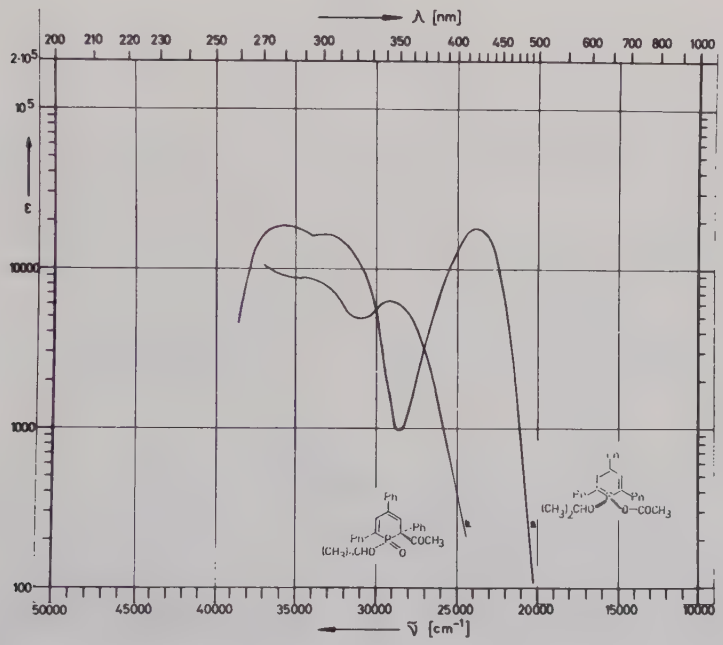
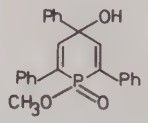


Abb.1: UV/Vis Spektrum von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (6) und des Umlagerungsproduktes 1-Isopropoxy-1 r-oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (8) in 1.4-Dioxan.

λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2,5) besitzen dagegen nur eine kurzwelligere Absorption bei 290 nm, wie für die folgende Verbindung beschrieben wurde [17].



Das ^{31}P-NMR-Signal der Verbindung 8 findet sich bei -26.0 ppm (vgl.Tabelle XV), wie man sie für einen Phosphinsäureester mit nicht elektronegativen Substituenten erwarten kann: Das Signal für 1-Acetoxy-1-isopropoxy- λ^5-phosphorin liegt bei -53 ppm (gegen 85 Proz. Phosphorsäure).

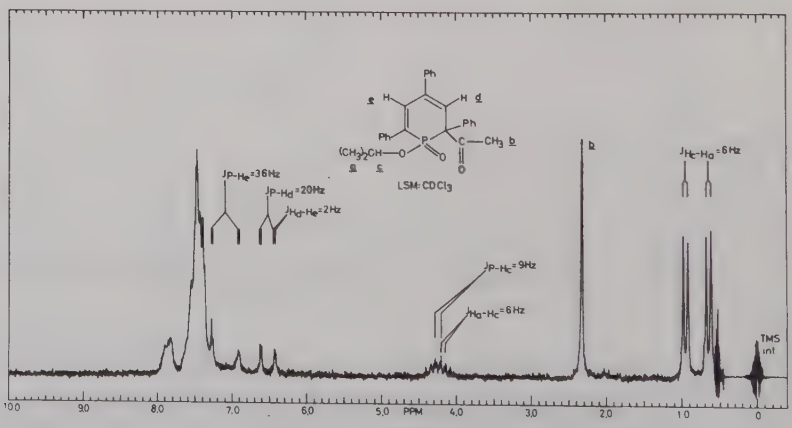
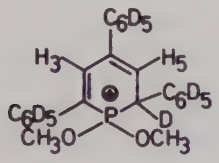


Abb.2: ^{1}H-NMR-Spektrum von 1-Isopropoxy-1r -oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2,4) (8)

Im ^{1}H-NMR Spektrum von 8 (Abb.2) ergeben die Methylgruppen des Isopropoxyrestes im Gegensatz zu 6, zwei Dubletts bei 0,61 ppm und 0,92 ppm. Sie sind diasterotop[18] bedingt durch das asymmetrische Phosphor und C-Atom 6; die Lage des Isopropoxyrestes am vierbindigen Phosphor ist hierdurch belegt. Das Signal der Acetylgruppe erscheint bei 2,32 ppm, und das doppelte Septett bei 4,17 ppm ist ein erneuter Beweis für den exocyclischen Substituent am Phosphor.

Die Ringprotonen in Stellungen 3 und 5 liegen bei höherem Feld als bei 6, und koppeln unter sich und mit dem Phosphor. Man findet zwei Quartette, wie W.Städe[19] für die in 6-Stellung protonierte Form des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tris-pentadeuteriophenyl- λ^5-phosphorins(a) gefunden hat.



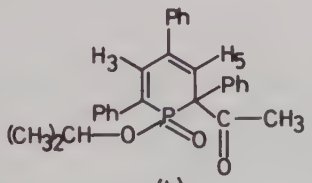
(a)

in CF_3COOD

J_{P-H_5}=29,2 Hz

$J_{H_3-H_5}$=1,6 Hz

J_{P-H_3}=43,6Hz



(b)

in $CDCl_3$

J_{P-H_5}=20Hz

$J_{H_3-H_5}$=2 Hz

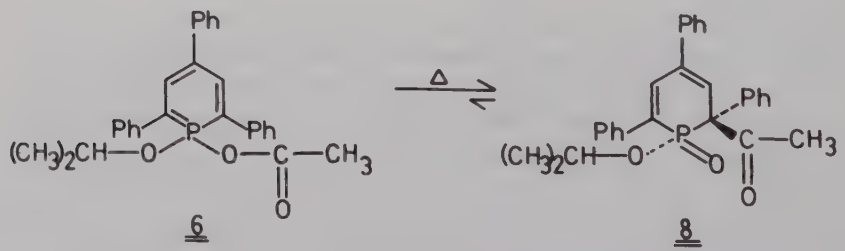
J_{P-H_3}=36 Hz

Die chemische Verschiebung des H_5-Protons liegt bei höherem Feld (6.51 ppm) als die des H_3-Protons (7.10 ppm).

Die massenspektrometrische Untersuchung (Vgl. Abb.45) liefert das Molekulargewicht mit dem Molekülionenpeak bei 442 m/e. Das Zerfallsschema zeigt durch einen Massenverlust von 42 Einheiten einen Peak bei 400. Durch Abspaltung von Isopropylen in einer McLafferty[20] Umlagerung erhält man den 100% Peak bei 358 m/e. Strukturbeweisend für ein λ^5-Phosphacyclohexadien ist auch der Peak bei 294 m/e, für ein Triphenylcyclopentadienradikalkation, das durch Abspaltung vom Phosphor als HPO_2 oder H_2PO_2 entstanden ist. Es wird vom Peak bei 215 m/e begleitet. Dieses ebenfalls starke Signal deutet auf den Verlust eines C_6H_6-Radikals (78 ± 1) zu einem Diphenylcyclopentadienkation. Das Massenspektrum liefert Beweise sowohl für die exocyclischen Substituenten wie für das Ringsystem.

1.2.2. Säurekatalysierte cis-trans Isomerisierung von 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) 8 .

Wie unter 3.1. näher beschrieben, entsteht bei der thermischen Umlagerung 6 ⇄ 8 nur ein Produkt. Der später zu erörternde Mechanismus spricht für eine stereoselektive Reaktion zum cis-Derivat 8 , bei dem die P=O Bindung und die Acetylgruppe auf der selben Seite stehen (pseudoäquatorial/pseudoaxial).



6 8

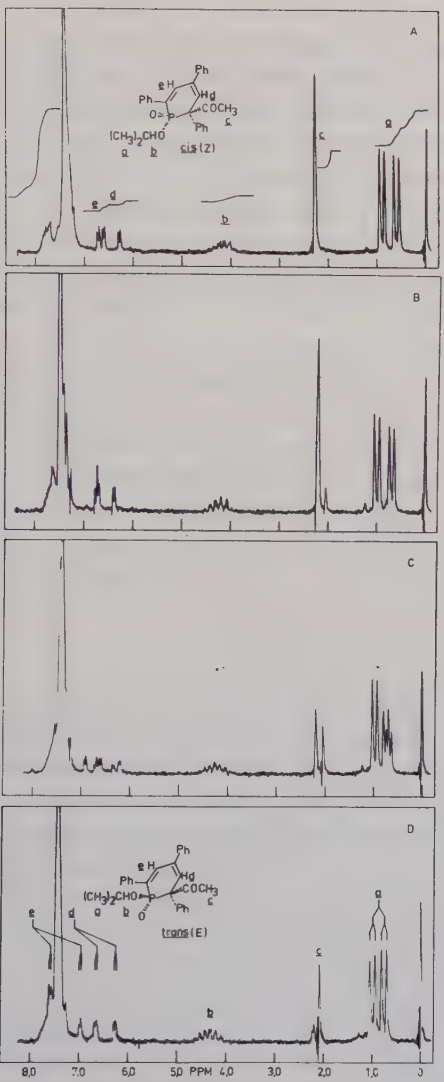


Abb. 3: cis-trans-Isomerisierung 8 → 9 in $CDCl_3$.
A) reine cis-Verbindung, B) 2.25 h nach Zusatz von CF_3COOH und D_2O, C) nach 8 h, D) nach 21 h.

Um dies zu sichern, habe ich versucht, aus 8 die trans-Verbindung herzustellen. Hierzu wurde eine Lösung von 8 in $CDCl_3$ mit etwas D_2O enthaltender Trifluoressigsäure behandelt, und die ^{1}H-NMR-Spektren gemessen (Abb. 3). Tatsächlich konnte ich eine zeitliche Veränderung feststellen, die als Epimerisierung am Phosphoratom (cis-Diastereomerenpaar zum trans-Diastereomerenpaar) gedeutet werden muß.

1.2.2.1. ^{1}H-NMR-Analyse.

Man beobachtet vor allem eine Verschiebung des Signals der Acetylgruppe nach höherem Feld (Abschirmung) sowie der Signale des exocyclischen Isopropoxyrestes nach niederem Feld (Entschirmung). Ausserdem wird das Quadruplett des C-3-Protons nach niederem Feld verschoben.
An Hand von Modellbetrachtungen (Dreiding) kann man plausibel erklären, dass nur eine Konformation für den sechsgliedrigen Ring an-

zunehmen ist und zwar diejenige, bei der alle Phenylreste äquatorial liegen und der Phosphor nach "unten" aus der Ringebene steht. Diese Konformation hat die günstigste sterische syn-clinale Anordnung und wird durch Arbeiten von J.-J. Godfroid[84] an 5.6-substituierten Cyclohexadienen-(1.3) gestützt. Unter Zugrundelegen dieser Konformation lässt sich die beobachtete Aenderung der ^{1}H-NMR-Spektren erklären.

1) Bei der cis-Verbindung ist die Isopropoxygruppe stärker abgeschirmt als bei der trans-Verbindung, und zwar werden die diastereotopen Methylgruppen bei der cis-Verbindung um 0.11 ppm nach höherem Feld verschoben, das C-H-Proton sogar um 0.14 ppm.

Die Abschirmung in der cis-Verbindung 8 wird durch den Einfluss des Diensystems und der äquatorialen Phenylgruppe am C-6-Atom verständlich. In der trans-Verbindung wird die Isopropoxygruppe nicht vom Diensystem beeinflusst, und die Phenylgruppen an den Kohlenstoffatomen C-2 und C-6 wirken entschirmend.

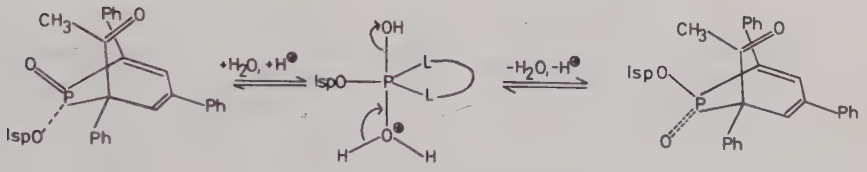
2) Bei der cis-Verbindung kommt die Acetylgruppe näher an den entschirmenden Teil des induzierten Feldes der P=O-Bindung heran, während in der trans-Verbindung die Acetylgruppe frei von diesem Einfluss ist. Das Signal dieser Gruppe ist daher gegenüber dem der cis-Verbindung um 0.14 ppm nach hohem Feld verschoben.

Die Wirkung der übrigen Teile des Moleküls ist in beiden Isomeren gleich.

3) Die Verschiebung der Signale vom C-3-Proton um etwa 0.1 ppm nach niedrigem Feld in der trans-Verbindung lässt sich nicht ohne weiteres deuten.

.2.2.2. Mechanismus der cis-trans-Isomerisierung.

Nach Zusatz der Trifluoressigsäure zu der Lösung des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadiens-(2.4) (8) färbt sich diese leicht rosa, gleichzeitig stellt man im ^{1}H-NMR eine Veränderung in der Lage der Signale fest, diese ist kleiner als die spätere Aenderung nachdem man das D_2O zugesetzt hat.

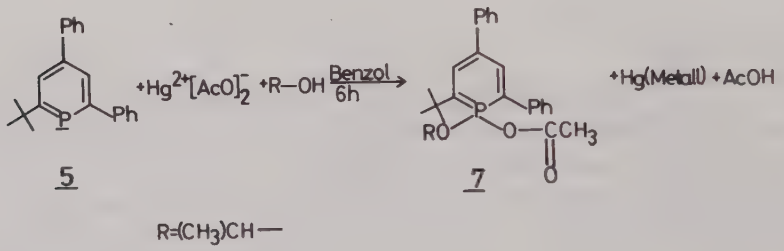


8 9

Dieser Befund deutet auf eine teilweise Protonierung der P=O-Bindung im ersten Schritt unter Ausbildung eines trigonalen bipyramidalen Zwischenzustandes [21]. Der jetzt protonierte P=O-Sauerstoff tritt in apicale Lage. Bei sechsgliedrigen Ringen nehmen die Ringliganden stets die äquatoriale Lage ein[22]. Man kann jetzt die Isomerisierung mit einem apicalen Eliminier-ungs-Additions-Mechanismus[23] deuten. Die Addition eines Protons und eines Wassermoleküls führen zu einer pentakoordinierten trigonalen bipyramidalen Zwischenverbindung, deren Zerfall durch Austritt eines apicalen Liganden zu zwei verschiedenen isomeren Verbindungen führt. In dem hier behandelten Fall führt der Zerfall zum thermodynamisch stabileren Produkt, offensichtlich dem trans-Diasteromerenpaar 9 , wie die vollständige Epimerisierung des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadiens-(2.4) zeigt.

1.3. 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4-diphenyl-6-t-butyl- λ^5-phosphorin (7)

Setzt man das hier erstmals dargestellte 2.4-Diphenyl-6-t-butyl- λ^3-phosphorin (5) in Benzol mit Quecksilber(II)acetat in Gegenwart eines Alkohols wie Isopropanol um, so erhält man in glatter Reaktion das chromatographisch reine gut kristallisierende- λ^5-phosphorin (7).



5 7

R=(CH3)CH—

Analog dem entsprechenden 2.4.6-Triphenyl- λ^5-phosphorin (6) ist diese Verbindung gelb-grün, jedoch etwas blasser. Die Fluoreszenz ihrer Lösungen unter UV-Licht von 350 nm ist nicht mehr grün sondern blau. Die Verbindung ist stark basenempfindlich und analog dem 2.4.6-Triphenyl- λ^5-phosphorin (6) ebenfalls lichtempfindlich.

1.3.1. Massenspektroskopische Konstitutionsbeweise.

Die Summenformel $C_{26}H_{31}O_3P$ von Verbindung 7 ist durch die Elementaranalyse belegt. Ihr Massenspektrum zeigt den Molekularpeak bei m/e = 423 $\pm$ 1 und bestätigt hiermit das Molekulargewicht.

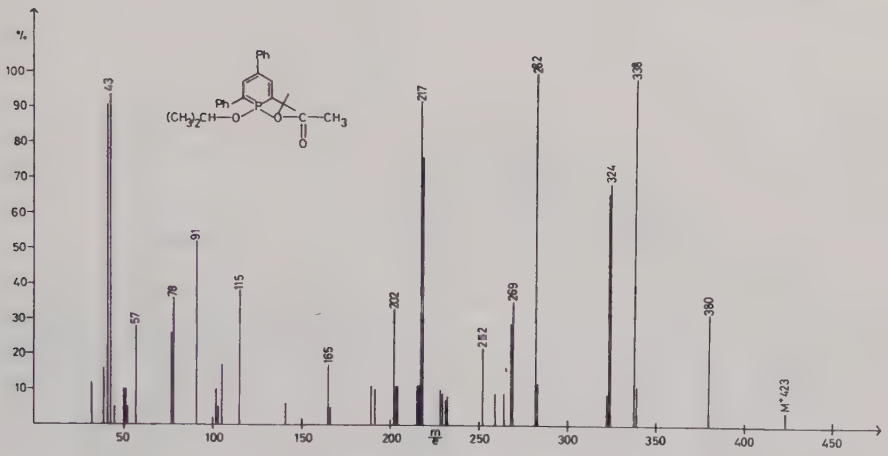


Abb.4: Massenspektrum des 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4-diphenyl-6-t-butyl- λ^5-phosphorins 7 . MG 422.5 .

Ein Massenverlust von 42±1 Masseneinheiten entsprechend der Abspaltung von Keten führt zum Radikalkation m/e =380. Durch eine weitere McLafferty Umlagerung[20] entsteht unter Abspaltung von Isopropylen (42 Masseneinheiten) das Fragment mit der Masse 338. Der Verlust von 56 Einheiten spricht für eine Isobutylenabspaltung und ist für die Entstehung einer neuen Zerfallsreihe mit dem Massenpeak bei 324 m/e verantwortlich. Auch das Fragment 338 m/e spaltet Isobutylen ab, während das Fragment mit der Masse 324 Isopropylen verliert; beide Fragmentierungen geben zusammen den Basepeak bei 282 m/e. Mit dem Massenpeak m/e 217 ist die Abspaltung des Phosphors als H_2PO_2 (65 Masseneinheiten) eingetreten. Dieses intensive Signal entspricht der Masse des 1.3-Diphenyl-cyclopentadienylkations. Solche Cyclopentadienylbruchstücke werden in anderen Zerfalls-

mustern von λ^5-Phosphorinen gefunden[24]. Die erste Zerfallsreihe beweist eindeutig die exocyclischen Substituenten am Phosphor, die zweite Zerfallsreihe dagegen die t-Butylgruppe am Phosphorinring.

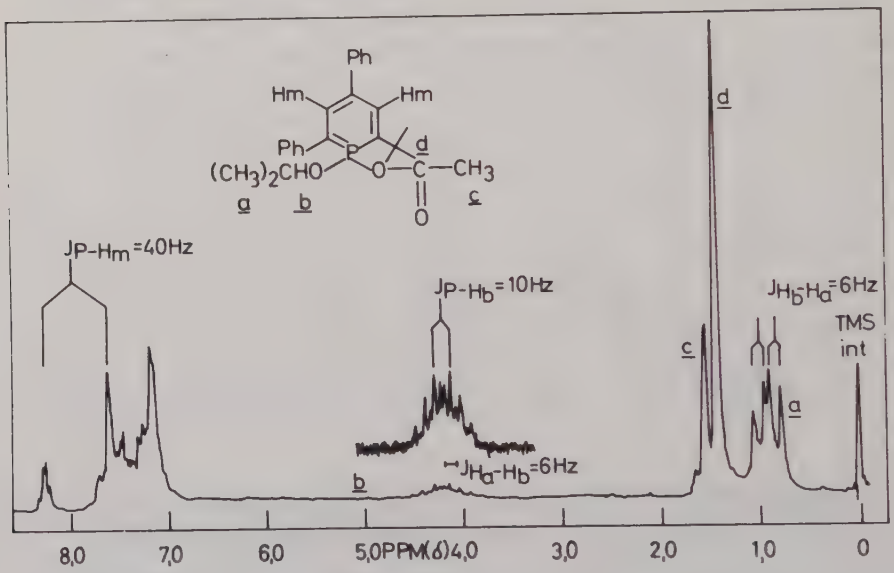


Abb.5: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4-diphenyl-6-t-butyl- λ^5-phosphorins, (7) in d_6-Benzol.

^{1}H-NMR und ^{31}P-NMR-Strukturbeweis.

Das einzige bekannte t-butyl-substituierte λ^5-Phosphorin dieses Typs zeigt im ^{1}H-NMR-Spektrum die charakteristischen meta-Protonen Dubletts mit den großen Kopplungen von 40 Hz links von den Phenylprotonenmultiplett. Dies gibt den Hinweis, daß man hier ein Phosphorin mit koordinativ vierbindigem Phosphor erhalten hat. Diese große Kopplung kann man besonders gut an Hand des ^{31}P-NMR-Spektrums erkennen (Abb.6).
Die exocyclisch an den Phosphor gebundene Acetoxygruppe wird in Abb.5 durch das Signal bei 1.54 ppm und die beiden Methyl-

gruppen durch das doppelte Dublett bei 0.86 ppm und 1.03 ppm gekennzeichnet. Es sind diastereotope Methylgruppen die zugleich erstmalig den Nachweis der Molekülasymmetrie dieses

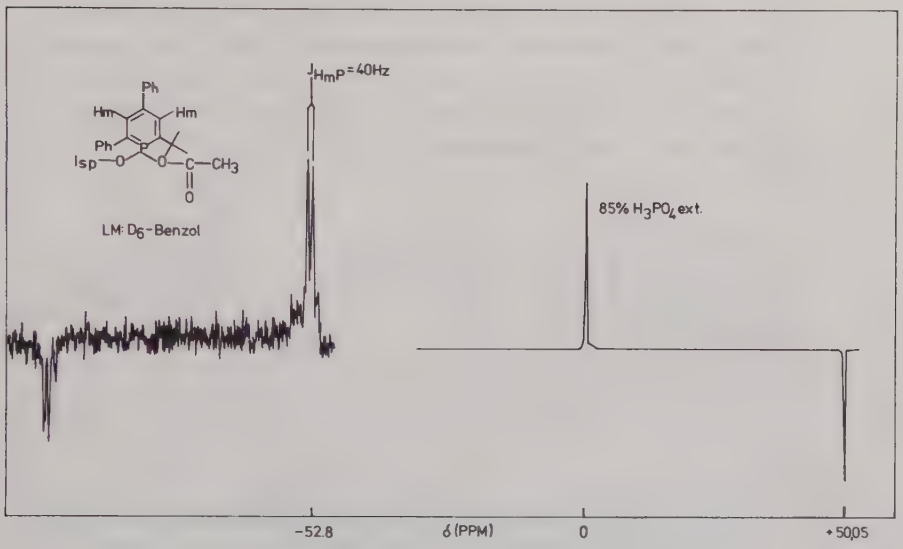


Abb.6: ^{31}P-NMR-Spektrum des 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4-diphenyl-6-t-butyl- λ^5-phosphorins (7) 85 proz. H_3PO_4 äußerer Standard.

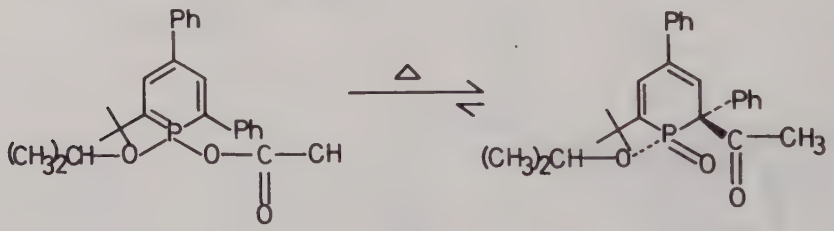
unsymmetrisch substituierten λ^5-Phosphorinsystems erbringen. Dies ist m.W. der erste Nachweis einer Asymmetrie eines "Ylid" Phosphors. Das vom Phosphor aufgespaltene doppelte Septett bei 4.17 ppm mit den angegebenen Kopplungskonstanten kennzeichnet weiterhin die Lage der Isopropoxygruppe. Das intensive Singulett bei 1.41 ppm beweist die t-Butylgruppe. Die Integrale bestätigen die angenommene Struktur.

1.3.3. Weitere spektroskopische Strukturhinweise.

Auch das UV/Vis-Spektrum (Abb.24) bestätigt mit der wegen des Fehlens eines Phenylringes nicht so langwelligen Absorption bei 397 nm das durchkonjugierte aromatische System. Das IR-Spektrum zeigt bei 1750 cm^{-1} die starke Absorption der Carbonyl(Ester)Bande.

1.4. 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-acetyl-2-t-butyl-4.6-diphenyl-λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (11).

Erhitzt man eine Lösung des λ^5-Phosphorins 7 in Toluol so erfolgt die Umlagerung ausschliesslich zum λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4) (11). Es ist eine farblose, kristalline Verbindung, gut löslich in Aceton oder Essigester, weniger löslich in unpolaren Lösungsmitteln.



7 11

1.4.1. ^{31}P-NMR-und ^{1}H-NMR-spektroskopischer Strukturnachweis.

Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt eine chemische Verschiebung von -31.2 ppm in $CDCl_3$ gegen 85 proz. H_3PO_4 als äusserer Standard (Tabelle XV) sehr nahe der Phosphor chemischen Verschiebung des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (8) von -26.0 ppm.

Das ^{1}H-NMR (Abb.7) bestätigt durch die zwei Dubletts bei 0.57 ppm und 1.08 ppm für die diasterotopen Methylgruppen des Isopropoxyrestes die exocyclische Lage dieser Gruppe. Das Singulett bei 1.41 ppm der Acetylgruppierung beweist ihre strukturelle Lage als Methylketon. Das Multiplett bei 3.96 ppm wird durch die 8 Hz Kopplung des CH-Protons der Isopropoxygruppe mit dem Phosphor und abermaligen Spaltung durch die

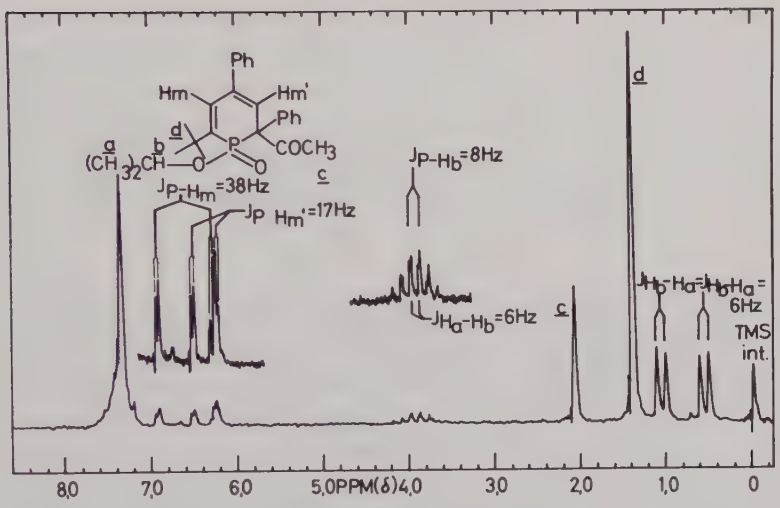


Abb.7: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-acetyl-2-t-butyl-4,6-diphenyl- λ^5-phosphacyclohexadiens (2.4) 11 . Lösungsmittel $CDCl_3$.

6 Methylprotonen derselben Gruppe (6 Hz) erzeugt. Bei 6.40 ppm finden wir das Quadruplett für das Ringproton in 5 Stellung. Die Protonen in 3 und 5 Stellung koppeln miteinander mit J_{H3-H5}= 2 Hz und J_{P-H5}= 17 Hz. Das andere Quartett vom C-3-Proton bei 6.67 ppm hat eine P-H Kopplungskonstante von 38 Hz wie man es von diesen Systemen kennt (Vgl. 1.2.1).
Die aromatischen Phenylprotonen findet man bei noch niedrigerem Feld. Das im Spektrum nicht gezeigte Integral gibt einen zusätzlichen Beweis für die Protonenverhältnisse im Molekül.

1.4.2. IR-Spektrum und UV/Vis-Spektrum als Strukturbeweise.

Die Carbonylbande bei 1700 cm^{-1} zeigt das Methylketon an, sie liegt bei nur um 5 cm^{-1} höheren Wellenzahlen als bei

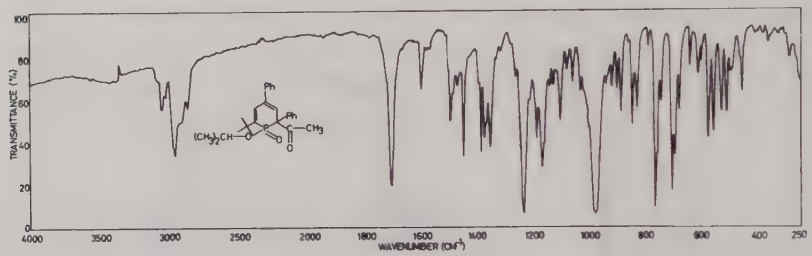


Abb.8: IR-Spektrum des 1-Isopropoxy-1r-oxo-cis-6-acetyl-2-t-butyl-4.6-diphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) 11 in KBr.

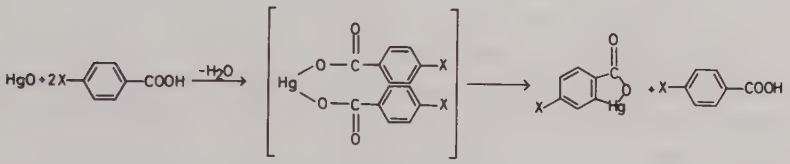
dem analogen λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4) (8) . Die sehr intensive P=O-Valenzschwingung bei 1230 cm^{-1} bestätigt die Phosphinsäureesternatur. Das breite Band bei 970 cm^{-1} stammt von der P-O-Alkyl-Valenzschwingung.

Das UV/Vis-Spektrum in 1.4-Dioxan (Vgl.Abb.24) zeigt die langwellige mittelstarke Absorption bei 333 nm, wiederum etwas hypsochrom verschoben gegenüber der Absorption von Verbindung 8, was die Zuordnung mit der t-Butylgruppe am Ende der ungesättigten Kette stützt.

1.5. Darstellung der Quecksilber(II)p-substituierten Benzoate.

Das einzige in der Literatur beschriebene Quecksilber(II) Salz einer Benzoesäure ist das Quecksilber(II)benzoat. Es wurde von O.Dimroth[25] zuerst durch Zusammengeben von Quecksilber(II)nitrat und Natriumbenzoat synthetisiert. Diese Synthese lässt sich nicht auf die anderen p-substituierten

Benzoesäuren übertragen. Man erhält dabei Niederschläge stark wechselnder Zusammensetzung. Das mag einer der Gründe sein, warum diese Salze bis jetzt nicht beschrieben sind. Beim Schmelzen durch gelindes Erhitzen von HgO und der substituierten Benzoesäuren entstehen zwar die Salze in einem ersten Schritt, aber kurz oberhalb ihrer Schmelzpunkte oder selbst beim Schmelzen wandeln sie sich durch Umlagerung+) in die entsprechenden Quecksilber organische Verbindungen um, wobei die substituierte Benzoesäure zum Teil sublimiert.

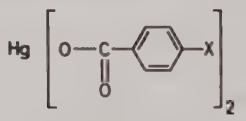


Ich war daher gezwungen eine neue Synthese für diese Salze auszuarbeiten.
Löst man die dem HgO äquimolare Menge der Benzoesäure in reinem absolutem Aceton, suspendiert in dieser Lösung das fein gepulverte HgO und erhitzt dann 1 bis 3 Tage zum gelinden Sieden, so wird das Quecksilber(II)oxid allmählich gelöst. Nach Filtrieren und Einengen im Vakuum erhält man die fast farblosen Hg-Salze in kristalliner Form, die man am Besten aus Aceton umkristallisiert. Obwohl die Schwermetallanalysen++) Abweichungen bis zu einigen Prozenten von den berechneten Hg-Werten ergaben, begnügte ich mich mit den erhaltenen Salzen, da sie sehr brauchbare Ergebnisse bei der Darstellung der neuen substituierten λ^5-Phosphorine ergaben.

+) Ebenfalls von O.Dimroth zuerst beobachtete und beschriebene Umlagerung.

++) Schwermetallanalysen der Routineanalytik des FB-Chemie , Marburg.

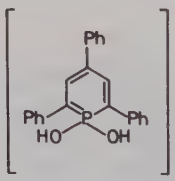
Folgende Quecksilber(II)benzoate wurden auf diese Weise synthetisiert:



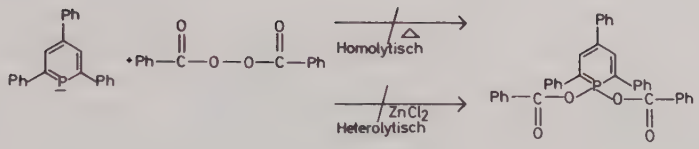
X	Nummer
H	16
CH_3	17
OCH_3	18
Cl	19
NO_2	20

1.6. 1.1-Dibenzoyloxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (21).

Das erste Glied eines neuen Verbindungstyps, ein zweifacher "Ester" des aromatischen gem-Diols, konnte auf an-



deren Wegen bisher nicht dargestellt werden. So wurde keine Umsetzung beobachtet, als man eine Lösung von 2.4.6-Triphenyl- λ^3-phosphorin in absolutem Dimethoxyäthan/Benzol mit überschüssigem Benzoylperoxid erhitzte.



Versucht man die Reaktion heterolytisch mit $ZnCl_2$ als Katalysator zu führen, so beobachtet man ebenfalls keine Bildung der Verbindung 21, dasselbe beobachtet man bei Verwendung äquimolarer Mengen der Reaktionsteilnehmer. Erfolg hatte ich durch Umsetzung äquimolarer Mengen des λ^3-Phosphorins 4 mit Quecksilber(II)benzoat und trockener Benzoesäure in sauerstoffreiem, trockenem Benzol. Hierbei entsteht nach 20 h Rühren das chromatographisch reine, gut kristallisierte 1.1-Dibenzoyl-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin (21).

1.6.1. ^{1}H-NMR-spektroskopischer Strukturnachweis.

Das Dublett der Protonen an C-3 und C-5 bei niedrigem Feld (Abb.9) mit der gegenüber 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (6) grösseren Phosphor-m-Protonen Kopplung von 44 Hz bestätigt das Vorliegen eines Phosphorins mit koordinativ vierbindigem Phosphor.

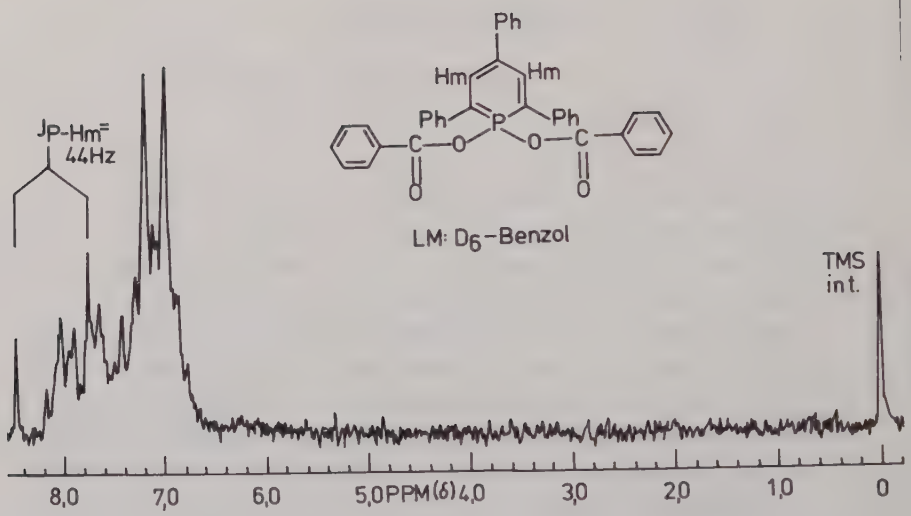


Abb.9: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1.1-Dibenzoyloxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorins (21).

1.6.2. UV/Vis- und IR-Spektroskopie.

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum mit dem langwelligen Maximum bei 403 nm (1.4-Dioxan) ist den von anderen λ^5-Phosphorinen her bekannten Spektren ähnlich. Im IR-Spektrum beobachtet man zwei engliegende Carbonylbanden bei 1740 und 1730 cm^{-1}. Die zweite ist fast als Schulter der ersten ausgebildet.

1.6.3. Massenspektroskopischer Strukturnachweis.

Der aus dem Spektrum ermittelte Molekularpeak von 566 m/e entspricht dem Molekulargewicht von 566,6 (Abb.10) und be-

stätigt die durch die Elementaranalyse gesicherte Bruttozusammensetzung $C_{37}H_{27}O_4P$ der Verbindung 21 .

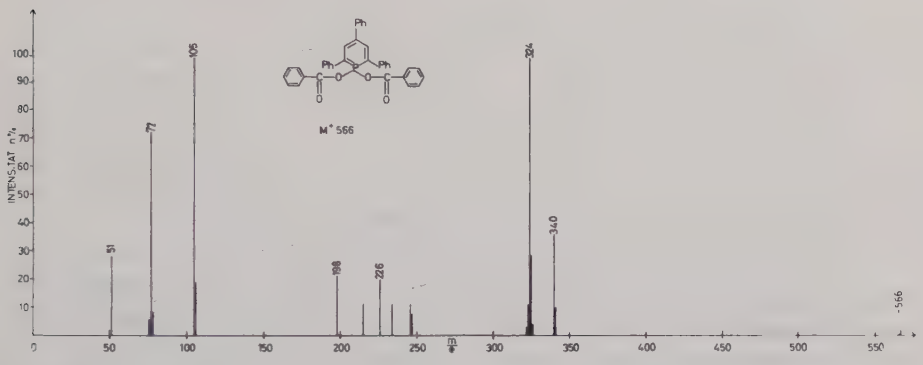


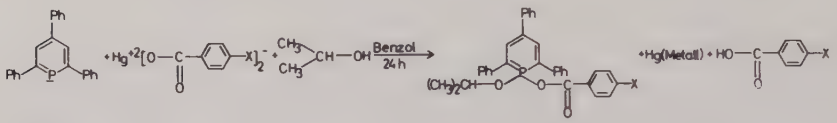
Abb.10: Massenspektrum des 1.1-Dibenzoyloxy-2.4.6-triphenyl- λ^3-phosphorins (21).

Die geringe Intensität des Molekularpeaks gegenüber dem durch Abspaltung beider Benzoyloxyreste gebildeten Peak bei m/e= 324 (λ^3-Phosphorin) spricht für die Labilität der Verbindung 21 gegenüber Ionisationen . Der Peak bei 340 m/e entspricht der Abspaltung von Benzoesäureanhydrid, was durch den Massenpeak bei 226 m/e belegt wird. Beide Zerfallsreihen lassen die exocyclische Natur der Benzoyloxyreste am vierbindigem Phosphor erkennen.

1.7. Umsetzungen von 2.4.6-Triphenyl- λ^3-phosphorin mit Quecksilber(II)benzoaten in Gegenwart von Isopropanol.

Ich vermutete, dass die Quecksilber(II)benzoate das λ^3-Phosphorin 4 oxidieren und in Analogie zur Phosphorinoxydation mit Quecksilber(II)acetat von W.Städe[13] und A.Hettche[2] in Gegenwart von Alkoholen Verbindungen des Typs 6 ergeben. Tatsächlich erhielt ich unter ähnlichen

Reaktionsbedingungen die gewünschten analysenreinen Verbindungen in guten Ausbeuten zwischen 32 und 66%.



Verb.	23	24	25	27	28
X	H	CH_3	OCH_3	Cl	NO_2

Als Nebenprodukt wurde stets 1-1-Diisopropoxy- λ^5-phosphorin erhalten. Nur im Falle des 1-Isopropoxy-1-(p-methoxybenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorins (25) erhielt ich in vergleichbaren Ausbeuten völlig unerwartet 1-Isopropoxy-1-(p-methoxyphenoxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (26), das auf Seite 37 näher beschrieben wird. Für diese Synthese nehme ich einen der Quecksilberacetat-Oxydation[13] analogen Mechanismus an. Die Isolierung gelingt durch Säulenchromatographie an Kieselgel und durch präparative Dünnschichtchromatographie. Letztere ist weniger empfehlenswert, da die Substanzen sich an der Platte etwas zersetzen.

1.7.1. Zusammenstellung der nach 1.7. dargestellten Benzoyloxy-substituierten λ^5-Phosphorine.

1-Isopropoxy-1-benzoyloxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (23)

1-Isopropoxy-1-(p-methylbenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (24)

1-Isopropoxy-1-(p-methoxybenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (25)

1-Isopropoxy-1-(p-methoxyphenoxy(-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (26)

1-Isopropoxy-1-(p-chlorbenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (27)

1-Isopropoxy-1-(p-nitrobenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (28)

1.7.2. Eigenschaften der λ^5-Phosphorine 23 - 28

Alle 1-Isopropoxy-1-aroyloxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorine sind gut kristallisierende gelbe bis ziegelrote Verbindungen, deren Löslichkeit in der Reihenfolge Petroläther, Cyclohexan, Benzol, 1.4-Dioxan = Aceton zunimmt.
Die Lösungen dieser Verbindungen fluoreszieren nicht mehr oder nur ganz schwach, im auffallenden Unterschied zu den 1-Acetoxy-1-alkoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorinen. Sie schmelzen zunächst ohne Zersetzung, jedoch tritt bald eine starke Verfärbung der Schmelze ein. Gegenüber Basen sind sie sehr empfindlich. Beim Erhitzen in Lösung lagern sie sich bis zu einem Gleichgewicht um, wie später beschrieben werden wird. Besonders interessant ist die Leichtigkeit mit der sie eine photochemische Umlagerung erleiden; sie wird in dieser Arbeit gesondert behandelt.

1.7.3. Strukturbeweise für die λ^5-Phosphorine mit exocyclischen p-substituierten-Benzoyloxy-Resten am Phosphor.

Die Elementaranalysen beweisen mit ihren C- und H-Werten die Summenformeln dieser neuen Reihe von λ^5-Phosphorinen, wie man aus Tabelle I entnehmen kann.

Tabelle I : 1-Isopropoxy-1-p-substituierte-Benzoyloxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorine

Verb.	para-Subst.	Ausbeute (%)	Fp. °C	Elementaranalysen (%)	
23	H	66	160-161	Ber.	C 78.55, H 5.79
				Gef.	C 78.43, H 5.59
24	CH_3	56.3	153-154	Ber.	C 78.84, H 6.03
				Gef.	C 79.06, H 5.77
25	CH_3O	32.4	161	Ber.	C 76.39, H 5.85
				Gef.	C 75.98, H 6.10
27	Cl	56.6	147-149	Ber.	C 73.50, H 5.24
				Gef.	C 73.39, H 5.34
28'	NO_2	53	148	Ber.	C 72.12, H 5.13
				Gef.	C 72.12, H 5.18

1.7.4. ^{1}H-NMR-Spektren .

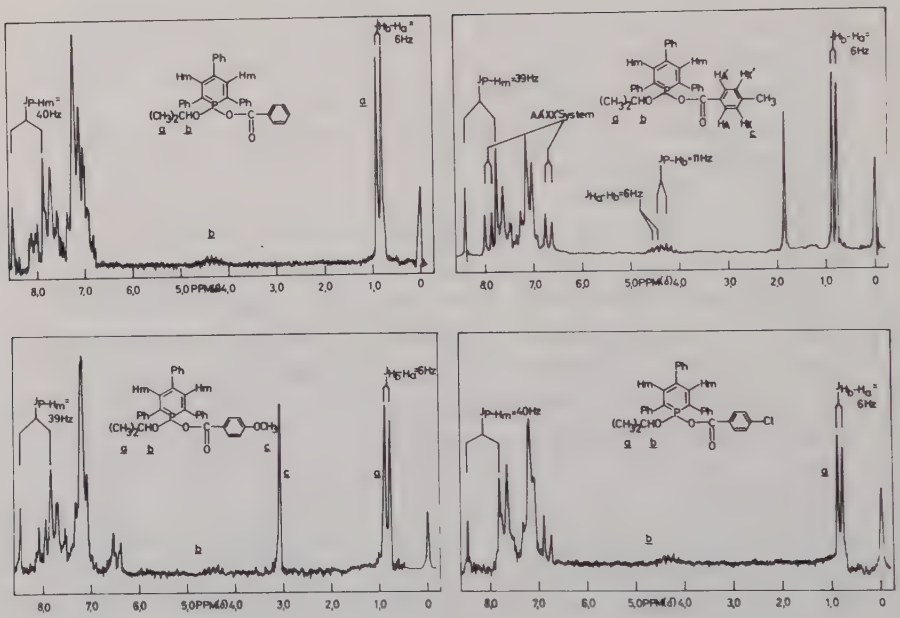


Abb.11: ^{1}H-NMR-Spektren der λ^5-Phosphorine 23, 24, 25 und 26 in d_6-Benzol.

Die exocyclisch am Phosphor gebundene Isopropoxygruppe wird durch das Dublett bei höherem Feld unterhalb 1.0 ppm und durch das Multiplett (doppeltes Septett zwischen 4 und 4.5 ppm) bestätigt. In diesem ist das Signal des Protons durch die Phosphorkopplung von 11 Hz und durch die zwei Methylgruppen mit J= 6 Hz aufgespalten. Das koordinativ vierbindige Phosphorinsystem dokumentiert sich an Hand des Dubletts bei tiefem Feld links vom und im Phenylprotonenmultiplett. Dieses Dublett entsteht durch Kopplung der Protonen in Stellung 3 und 5 des Phosphorinsystems mit dem Phosphor,

wie schon W.Städe[26] am 1,1-Dimethoxy-2,4,6-tris-(pentadeuteriophenyl)- λ^5-phosphorin hat nachweisen können. Eine Beziehung zwischen der Elektronennegativität der Substituenten am Phosphor und der Grösse der Kopplungskonstanten J_{P-Hm} scheint zu bestehen. Durch elektronenanziehende Substituenten steigt die P-Hm -Kopplungskonstante. Z.B. ist die Kopplungskonstante beim 1-Isopropoxy-1-(p-methylbenzoyloxy)-2,4,6-triphenyl- λ^5-phosphorin (24) J_{P-Hm} = 39 Hz, beim p-Chlor- und p-nitro-benzoyloxy-Derivat 40 Hz und beim 1,1-Dibenzoyloxy-2,4,6-triphenyl- λ^5-phosphorin (21) 44 Hz.
Aehnliches wurde auch von H.Kanter[83] bei 1,1-Halogen-2,4,6-triphenyl- λ^5-phosphorinen beobachtet.

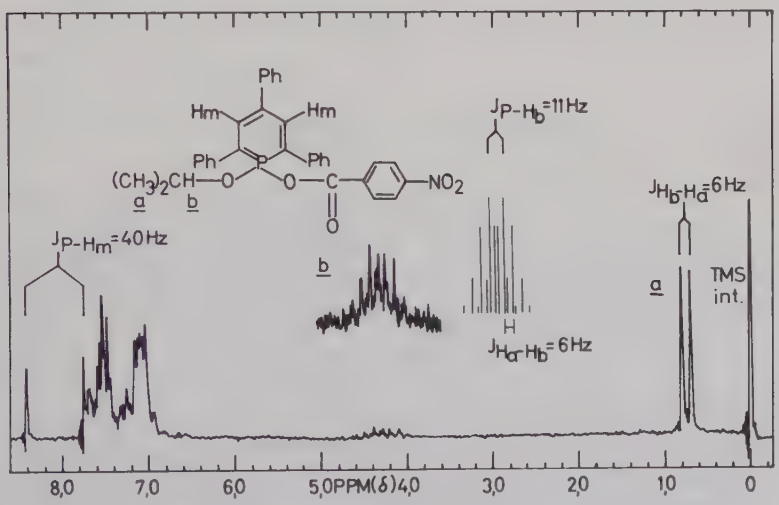


Abb.12: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-Isopropoxy-1-(p-nitrobenzoyloxy)-2,4,6-triphenyl- λ^5-phosphorins (28) in d_6 -Benzol.

Die ^{1}H-NMR-Spektren belegen in allen Teilen die Strukturen dieser neuen λ^5-Phosphorine. Das AA'XX' System der p-substituierten Benzoyloxyreste kann im Falle des p-Methyl- und des p-Methoxy-Substituenten gut erkannt werden; dies wurde in Abb. 11 oben rechts besonders hervorgehoben.

1.7.5. Carbonylschwingungsbanden und P-O-Alkyl-Frequenzen in der Reihe der exocyclisch p-substituierten-Benzoyloxy-λ^5-phosphorine.

Die Zuordnung der Carbonylvalenzschwingung ist problemlos. Für den Benzoylester eines Phenols ist diese Absorption bei 1735 cm^{-1} zu erwarten [27]. Wie man in Abb.13 erkennt, zeigen diese λ^5-Phosphorine die erwarteten Carbonylfrequenzen.

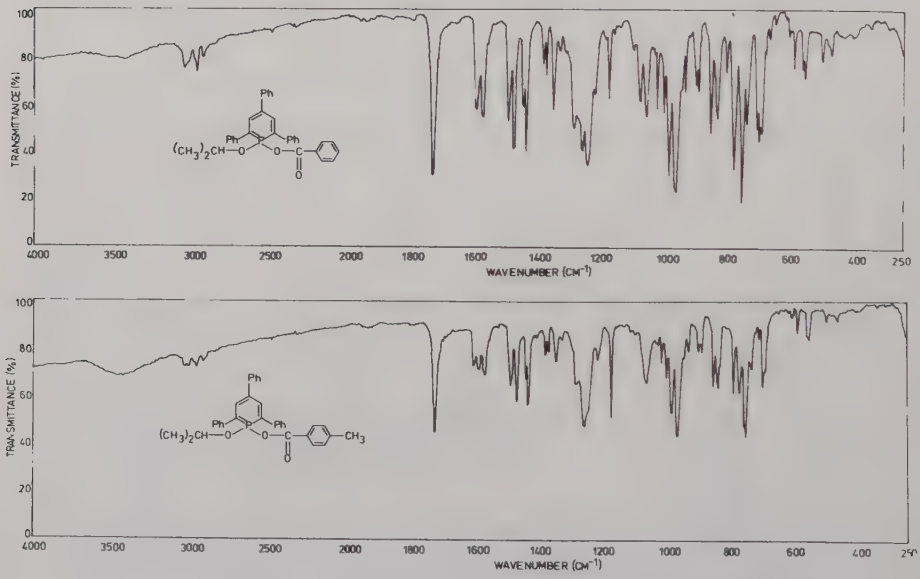


Abb.13: IR-Spektren der λ^5-Phosphorine 23 und 24 in KBr.

In der Tabelle II sind diese und für diese Verbindungen typischen P-O-Alkylbanden zusammengestellt.

Tabelle II :

Carbonylvalenzschwingungen und P-O-Alkyl-Bande der 1-Isopropoxy-1-(p-substituierte-benzoyloxy)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorine.

Substituent	(C=O) cm^{-1}	(P-O-Alkyl) cm^{-1}
H	1730	960
CH_3	1725	965
OCH_3	1725	967
Cl	1730	965
NO_2	1730	965

Die Lage der P-O-Alkyl-Banden ist, wie unter 1.2.1. ausführlich behandelt,verständlich. Zu diesen IR-Spektren werden wir beim Strukturbeweis für die thermischen und photochemischen Umlagerungsprodukte zurückkehren.

1.7.6. UV/Vis-spektroskopische Strukturuntersuchung.

2.4.6-Triphenyl- λ^5-phosphorine haben bekanntlich längstwellige Absorptionen zwischen 390 und 460 nm[28]. Man kann diese meist mit molaren Extinktionskoeffizienten von über 10000 als ein Charakteristikum der Phosphorine mit koordinativ vierbindigem Phosphor ansehen.

Das Vorliegen eines gleichen Grundgerüstes drückt sich in der guten Uebereinstimmung der Wellenlänge der Maxima und der molaren Extinktionskoeffizienten aus. Ein Beispiel des UV/Vis-Spektrums dieser Verbindungen wird in Abb. 14 gezeigt.

Tabelle III:

UV/Vis-Daten von 1-Isopropoxy-1-(p-substituierten-benzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorinen in 1.4-Dioxan.

Verb.	p-Subst.	λ_{max} (nm)	$E \cdot 10^{-3}$
23	-H	421	16.6
		283	20.9
24	$-CH_3$	424	17.4
		283	21.1
25	$-OCH_3$	424	17.5
27	-Cl	419	17.2
		283	22.9
28	$-NO_2$	415	17.9

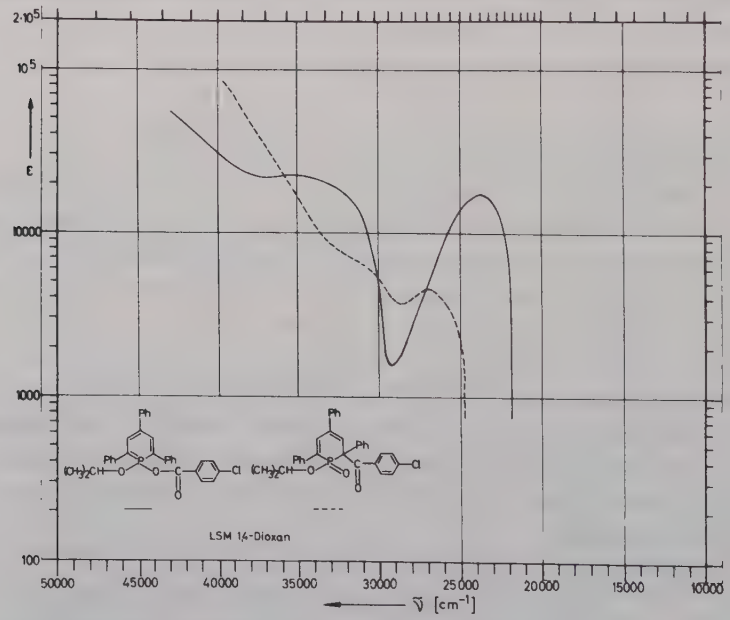


Abb.14: UV/Vis-Spektrum des 1-Isopropoxy-1-(p-chlor-benzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorins (27) und seines Umlagerungsproduktes (32)

1.7.7. Massenspektrometrie.

Die neuen p-substituierten Benzoyloxy- λ^5-phosphorine zeichnen sich durch eine bemerkenswerte thermische und ionisierungs Stabilität aus. Alle geben relativ intensive Molekularpeaks. Diese stimmen mit den elementaranalytisch bestätigten Summenformeln der Verbindungen 23, 24, 25, 27 und 28 überein. Abb.15 gibt als Beispiel das Massenspektrum des 1-Isopropoxy-1-(p-methoxybenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorins (25) wieder.

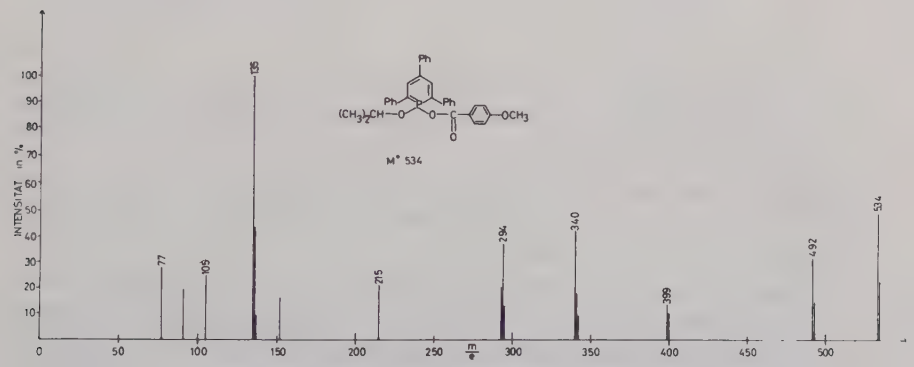


Abb.15: Massenspektrum des 1-Isopropoxy-1-(p-methoxybenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorins (25).

Das Zerfallsmuster ist bei allen völlig analog und beweist damit das gemeinsame Grundgerüst. Wir wollen die einzelnen Ergebnisse am Beispiel von Verbindung 23 diskutieren. Den Molekülionenpeak finden wir bei 505 m/e, entsprechend dem Molekukargewicht von 504,6. Der Verlust von 42 Masseneinheiten durch Isopropylenabspaltung führt zum Massenpeak 463 m/e. Das Uebergangssignal bei m/e 424 dokumentiert diese Fragmentierung. Der Massenpeak bei 340 m/e ist meist

intensiver als der Molekularpeak, eine Ausnahme bildet das p-Methoxybenzoyloxy-Derivat (25), das eine vergleichbare

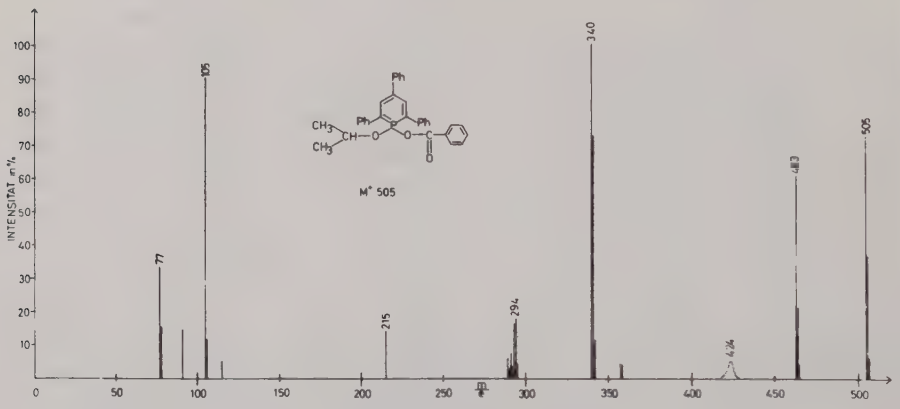
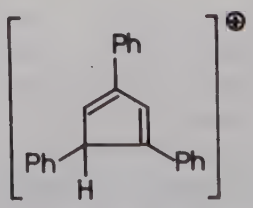


Abb.16: Massenspektrum des 1-Isopropoxy-1-benzoyloxy-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorins (23).

Intensität beider Peaks zeigt. Wenn wir hiervon absehen, kann man verallgemeinern, dass die geringere Intensität des Molekülpeaks gegenüber dem Bruchstück m/e 340 (Phosphorinoxid) die Neigung dieser Verbindungen bestätigt, in zwei grössere Fragmente zu zerfallen. Mit dem Massenpeak bei 294 m/e tritt die Abspaltung des Phosphors ein. Das Frag-



Massenpeak m/e = 294

ment m/e 294 ist für λ^5-Phosphorine typisch und wird in allen Massenspektren dieser Verbindungen gefunden. Dieser Massenpeak wird stets vom Fragment bei m/e 215 von vergleichbarer Intensität gegenüber dem Massenpeak m/e 294 begleitet und entspricht der Abspaltung eines C_6H_6-Radikals (78 ± 1) . Als sehr intensive Signale findet man die Benzoyloxyfragmente, im Falle von Verbindung 23 bei m/e = 105, beim p-Chlorbenzoyloxy-Derivat 27 bei m/e = 139, beim p-Nitrobenzoyloxy-Derivat 28 bei 151 m/e usw.

1.8. 1-Isopropoxy-1-(p-methoxyphenoxy)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin (26).

Wie bereits unter 1.7. erwähnt, erhielt ich als Nebenprodukt bei der Darstellung von 1-Isopropoxy-1-(p-methoxybenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (25) völlig unerwartet das p-Methoxyphenyloxy-Derivat 26 als ersten Vertreter von 1-Alkoxy-1-aryloxy- λ^5-phosphorinen.
Es ist nicht klar, wie diese Verbindung entsteht, zumal dieses Nebenprodukt nur bei der Umsetzung des λ^3-Phosphorins mit dem Quecksilber(II)p-methoxybenzoat beobachtet wird. Denkbar ist, dass bei der Darstellung des Quecksilbersalzes ein Teil sich zu Quecksilber(II)p-methoxyphenolat zersetzt. Es ist auch möglich, dass das Phenolat erst bei der Reaktion des λ^3-Phosphorins mit dem Salz (Quecksilber(II)p-methoxybenzoat) entsteht und dann mit dem Phosphorinradikalkation zum Derivat 26 weiterreagiert.

1.8.1. Massenspektrometrische Untersuchung.

Die durch die Elementaranalyse (Tabelle I) gesicherte Summenformel $C_{33}H_{31}O_3P$ und deren Molekulargewicht von 506.6 wird vom Massenspektrum nicht durch einen Molekülpeak belegt (Abb.17). Die Zerfallsreihe beginnt bei 400 m/e, der dem Verlust von 106 ± 1 Masseneinheiten des p-Methoxyphenylrestes entspricht. Dieser Peak liefert indirekt einen Beleg für das

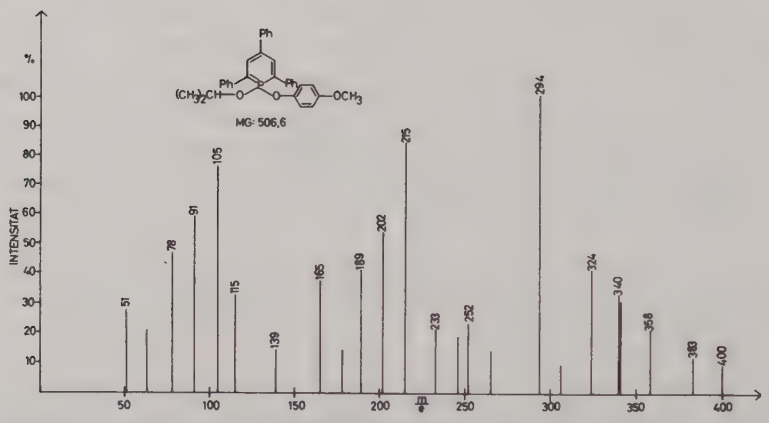


Abb.17: Massenspektrum des 1-Isopropoxy-1-(p-methoxyphenyl-oxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorins 26 .

Molekulargewicht. Die Abspaltung dieses p-Methoxy-phenyl-restes wird durch den Peak bei 105±1 wahrscheinlich. Der Massenpeak bei 383 m/e führt zu einer anderen Zerfalls-reihe und ist durch Abspaltung des p-Methoxyphenoxy-Fragments entstanden. Die erste Zerfallsreihe führt durch Spaltung von Isopropylen zum Massenpeak m/e 358, der unter Abspaltung von Wasser weiter zum Phosphorinoxid-Kation m/e 340 zerfällt. Das intensive Phosphorinmassenpeak bei 324 m/e beweist die Neigung der Verbindung 26, thermisch in 2.4.6-Triphenyl- λ^3-Phosphorin zu zerfallen. Der Massenpeak bei m/e 294 und das hieraus resultierende Bruchstück bei 215 m/e sind weitere Beweise für das Phosphorin mit koordinativ vierbindigem Phosphor.

1.8.2. ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen.

Das charakteristische meta-Protonendublett mit der grossen Kopplung von 39-40 Hz links von dem Phenylprotonenmultiplett, zwar etwas vom A_2B_2-System des p-Methoxy-substituierten Phenyl-

ringes verdeckt, lässt erkennen, dass diese Verbindung ein Phosphorin mit koordinativ vierbindigem Phosphor ist. Der am Phosphor gebundene Isopropoxyrest wird durch das Dublett

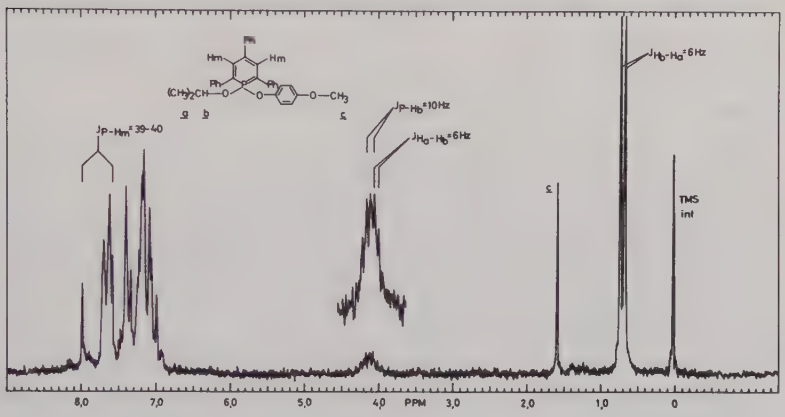


Abb.18: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-Isopropoxy-1-(p-methoxyphenyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorins (26) in d_6-Benzol.

unterhalb 1 ppm und das Multiplett bei 4.10 ppm belegt. Das Signal für die p-Methoxygruppe befindet sich bei ungewöhnlich hohem Feld von 1.56 ppm und deutet damit eine sehr starke Abschirmung an, die nicht ohne weiteres verständlich ist. Es ist nicht völlig ausgeschlossen, dass es sich um das ortho -Methoxyphenoxy-Derivat handelt, dessen CH_3O-Gruppe unter dem Einfluß des Phenylrestes an C-Atom 6 eine Verschiebung nach hoherem Feld erfahren könnte.

1.8.3. IR und UV/Vis-spektroskopische Strukturbeweise des 1-Isopropoxy-1-(p-methoxyphenoxy)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorins 26 .

Der erste Hinweis über den strukturellen Unterschied zwischen dem 1-Isopropoxy-1-(p-methoxybenzoyloxy)-Derivat (25)

und der Verbindung 26 ergab sich aus dem IR-Spektrum durch das Fehlen der starken C=O Bande bei der Verbindung 26. Das UV/Vis-Spektrum beweist mit seiner langwelligen Absorption bei 425 nm (1.4-Dioxan) das Grundgerüst eines λ^5-Phosphorins.

1.8.4. Eigenschaften des λ^5-Phosphorins 26

Die Verbindung verhält sich analog den anderen in dieser Arbeit untersuchten λ^5-Phosphorinen. Sie ist thermisch labil und geht möglicherweise eine der Acyl-Wanderung analoge Phenylwanderung ein. Doch konnten diese sowohl thermisch wie photochemisch ablaufenden Reaktionen aus zeitlichen Gründen nicht mehr geklärt werden.
Die photochemische Reaktion wurde jedoch in Cyclohexan spektralphotometrisch verfolgt, wie in der folgenden Abbildung zu sehen ist.

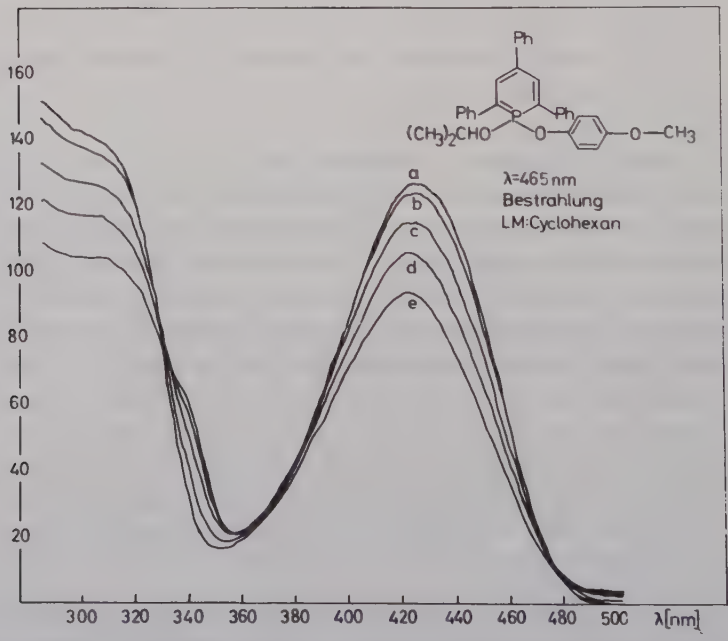


Abb.19: UV/Vis-spektroskopische Reaktionsverfolgung bei der Bestrahlung des λ^5-Phosphorins 26 mit Licht von 465 nm. Bestrahlungszeiten in sec: a) Anfang, b) 10 sec, c) 30 sec , d) 50 sec, e) 75 sec.

1.9. Thermische Umlagerung von 1-Isopropoxy-1-(p-substituierten-benzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorinen.

Es interessierte, ob auch diese Verbindungen die thermische Acyl-Wanderung eingehen, wie wir sie für die analogen 1-Acetoxy- λ^5-phosphorine beschrieben haben. Wie ich zeigen konnte, tritt tatsächlich die Acyl-Wanderung ein. Das Gleichgewicht ist jedoch bei 25 nicht mehr vorwiegend auf der Seite des λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4) Systems, sondern auf der Seite des λ^5-Phosphorins (Vgl. 3.8 und 3.9).
Die p-Nitrobenzoyloxy-Verbindung 28 und die p-Chlorbenzoyloxy-Verbindung 27 zeigen die grössten Gleichgewichtskonstanten. Sie wurden daher ausgewählt, um die aus der Kinetik zu erwartenden präparativen Ergebnisse auszuwerten und die Umlagerungsprodukte darzustellen und zu identifizieren.
Durch Erhitzen von Lösungen der beiden Ausgangsphosphorine in sauerstofffreien absoluten Lösungsmitteln unter N_2 konnte das 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-nitrobenzoyl)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (33) in 50% und das entsprechende 6-cis-(p-Chlorbenzoyl)-Derivat (32) in 33% Ausbeute erhalten werden.

1.9.1. Massenspektrometrische Strukturuntersuchungen.

1.9.1.1. Die durch die Elementaranalyse gefundene Summenformel des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-nitrobenzoyl)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadiens-(2.4) (33) wird durch den Massenpeak bei 549 m/e (Molekülionpeak) bestätigt. Abspaltung von Isopropylen (42 Masseneinheiten) ergibt den Massenpeak bei 507 m/e. Eine zweite Zerfallsreihe beginnt mit dem Verlust von 149 ± 1 Masseneinheiten, durch Abspaltung der p-Nitrobenzoylgruppe zu einem Massenpeak von 400 m/e. Bei dieser Zerfallsreihe führt der Verlust von 42 Masseneinheiten zum Massenpeak m/e = 358. In der ersten Reihe folgt auf die Abspaltung von Isopropylen die Fragmentierung der p-Nitro-

benzoylgruppe zum Massenpeak m/e 358. Der weitere Zerfall geht über das vom λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4) (8) her bekannte Bruchstück bei 294 m/e (Vgl. 1.2.1.), wie man in Abb. 20 feststellen kann.

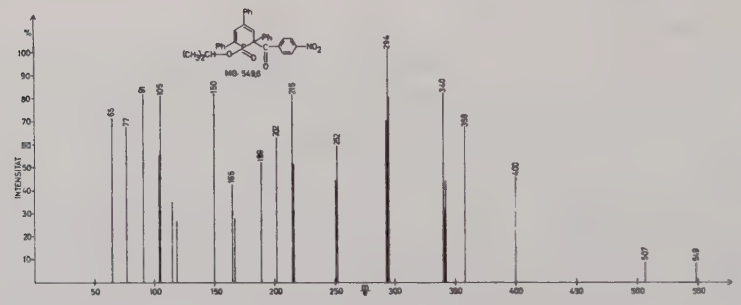


Abb.20: Massenspektrum des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-p-nitrobenzoyl)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadiens-(2.4) (33).

.9.1.2. Völlig analog zu der vorangegangenen Untersuchung wird beim 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-chlorbenzoyl)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (32) , die durch die Elementaranalyse gefundene Summenformel durch den Molekülpeak bei 539 m/e bestätigt. Die Fragmentierung des p-Chlorbenzoylrestes führt zum Massenpeak m/e = 400. Die Zerfallsreihe setzt sich über den Massenpeak m/e = 340 zum bekannten Fragment mit der Masse 294, das keinen Phosphor mehr enthält, fort. Die Abspaltung des p-Chlorbenzoylrestes wird durch den Peak bei 139$\pm$ 1 belegt. Das Massenspektrum dieser neuen Verbindung beweist die Zugehörigkeit zu der Reihe der λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4) und bestätigt den Isopropoxyrest am Phosphor und die p-Chlorbenzoylgruppe am benachbarten Kohlenstoffatom.

1.9.2. ^{1}H-NMR-Spektroskopie der λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4) 32 und 33 .

In beiden Spektren (Abb.21) erkennt man die durch die Umlagerung diasterotop gewordenen Methylgruppen des Isopropoxyrestes am Phosphoratom in der Gegend von 1 ppm. Die Isoprop-

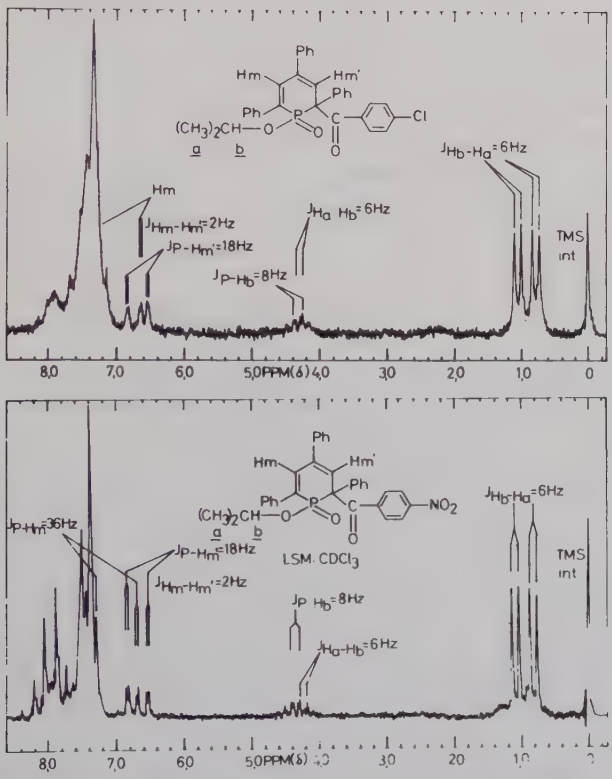


Abb.21: ^{1}H-NMR-Spektren der λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4) 32 und 33 , in $CDCl_3$.

oxygruppe wird auch durch das C-H-Proton-Signal bei 4.3 ppm belegt. In der Abbildung 21 sind die Kopplungskonstanten

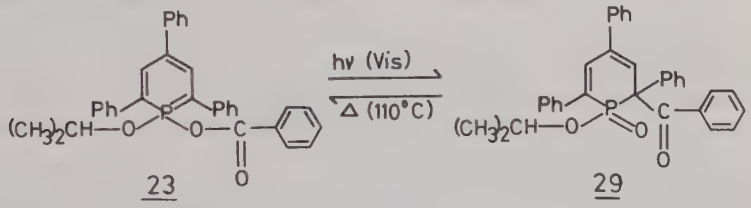
eingetragen. Die λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4)-Natur dieser Verbindungen wird durch die rechts vom Phenylprotonenmultiplett liegenden Quartetts der Protonen in 3 und 5 Stellung (Hm und Hm') bewiesen, wie man leicht durch Vergleich mit den Ausführungen unter 1.2.1. bestätigen kann. Vergleicht man mit dem Spektrum des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (Abb.2), stellt man eine Verkleinerung der Phosphor-H5-Kopplung von 20 Hz in 8 auf 18 Hz in 32 und 33 fest. Ausserdem tritt hauptsächlich beim Proton in 5 Stellung eine Verschiebung nach niederem Feld ein, die durch den entschirmenden Effekt der Benzoylgruppierung hervorgerufen wird.
Auch die P-H-Kopplung über den Sauerstoff zur Isopropoxygruppe sinkt von 9 Hz in 8 auf 8 Hz in den Verbindungen 32 und 33.

1.9.3. IR und UV/Vis-spektroskopischer Strukturnachweis.

Die IR-Spektren der Ausgangsphosphorine 27 und 28 (Vgl. Tabelle II) besitzen die esterähnliche Carbonylabsorption um 1730 cm^{-1}. Die IR-Spektren der entsprechenden λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4) 32 und 33 zeigen die für Phenylketone typische Carbonylbande bei 1670 cm^{-1}, wie sie für die eingetretene Umlagerung vom Ester zum Phenylketon zu erwarten ist. Das UV/Vis-Spektrum vom λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4) 32 in 1.4-Dioxan zeigt bei 373 nm die langwellige mittelstarke Absorption, die wir schon bei Verbindung 8 kennengelernt haben. Diese finden wir im UV/Vis-Spektrum des p-Nitrobenzoylderivates bei 381 nm (Vg. Tabelle XIII), wie zu erwarten etwas bathochrom verschoben. Die UV/Vis-Absorptionen stehen mit der Struktur der Verbindungen 32 und 33 im Einklang.

2. Thermische Rückumlagerung der photochemisch erzeugten 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-substituierten-benzoyl)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadiene-(2.4).

Am Beispiel des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-benzoyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadiens-(2.4) (29) liess sich beweisen, dass die photochemisch erzeugten λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4) identisch mit den thermisch gebildeten Produkten sind. Wenn man Verbindung 29 in sauerstoffreiem, absolutem Toluol zum gelinden Sieden erhitzt, kann das ursprüng-



23 29

liche 1-Isopropoxy-1-benzoyloxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (23) wieder in 40% Ausbeuten als chromatographisch reine Substanz erhalten werden. Hierdurch sind die Untersuchungen der Gleichgewichte der thermischen Umlagerung der λ^5-Phosphorinen 23 - 25 sowie 27 und 28 (Vgl. 3.8 und 3.9) am Beispiel von Verbindung 23 präparativ bewiesen.

2.1. Nachweis der Identität des Produktes dieser Umlagerung.

Die thermische Umlagerung des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-benzoyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadiens-(2.4) (29), wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie durch Vergleich mit einer authentischen Probe des 1-Isopropoxy-1-benzoyloxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorins, 23 , verfolgt. Es entsteht nur ein Produkt, das stets auf gleicher Höhe wandert wie die authentische Probe von 23.

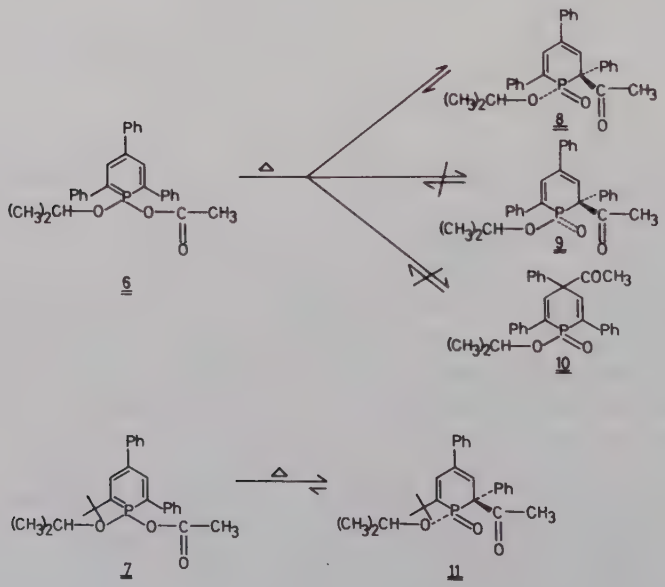
Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieses Produktes der thermischen Rückumlagerung ist in allen Teilen mit dem Spektrum des λ^5-Phosphorins 23 identisch. Der Schmelzpunkt von 160°C und der unveränderte Mischschmelzpunkt mit der authentischen Probe 23 beweisen ebenfalls die Identität des so erhaltenen λ^5-Phosphorins.

3. Kinetik der Thermischen Umlagerung von λ^5-Phosphorinen in λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4).

Die thermische Umlagerung der λ^5-Phosphorine, 6, 7, 23, 24, 25, 27 und 28 in die entsprechenden λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4) wird im folgenden an Hand der kinetischen Ergebnisse mechanistisch untersucht.

3.1. Stöchiometrie der Reaktion.

Erhitzt man 6 oder 7 mehrere Stunden in 1.4-Dioxan oder Toluol zum Sieden, so lagern sie sich fast quantitativ zu den λ^5-Phosphacyclohexadienen(2.4) 8 und 11 um.



Die präparativ isolierten nicht optimierten Ausbeuten an einheitlichen analysenreinen Produkten betragen 80% bzw. 93%. Hieraus und aus den Ergebnissen der analytischen Dünnschichtchromatographie, die jeweils nur ein Produkt zeigt, erkennt man die Einheitlichkeit der Umlagerung. Diese verläuft stereoselektiv[29] zum cis-Diastereomerenpaar 8. Ein Beweis hierfür ist durch dessen Epimerisierung zum trans-Diastereomerenpaar 2 erbracht worden (Vgl. 1.2.2.). Ausserdem erhält man kein Nebenprodukt der Formel 10 , eine bisher noch unbekannte Verbindung. ^{1}H-NMR-Experimente ergeben, dass auch mehrtägiges Erhitzen zu keinen weiteren Produkten führt (Abb.22).

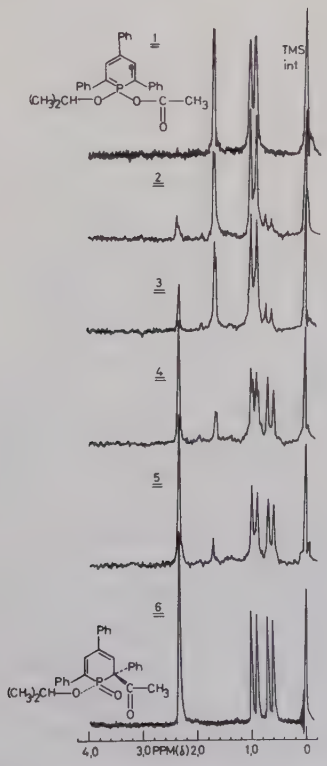


Abb.22: Aenderung des ^{1}H-NMR-Spektrums während der thermischen 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin Umlagerung in d_6-Benzol bei 70°C. Zeiten in Stunden: 1) reines Edukt 6, 2) nach 3.5 h, 3) nach 6h , 4) nach 9.5 h, 5) nach 72 h, 6) reines Produkt 8.

Erhitzt man andererseits Lösungen der λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4) 8 und 11, so läßt sich ^{1}H-NMR-spektroskopisch, UV-spektroskopisch und mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie die Zurückbildung der λ^5-Phosphorine 6 und 7 nachweisen. Auch diese Reaktion ist einheitlich und zeigt dieselbe Stöchiometrie wie die Hinreaktion. Das Gleichgewicht läßt sich also von beiden Seiten erreichen.

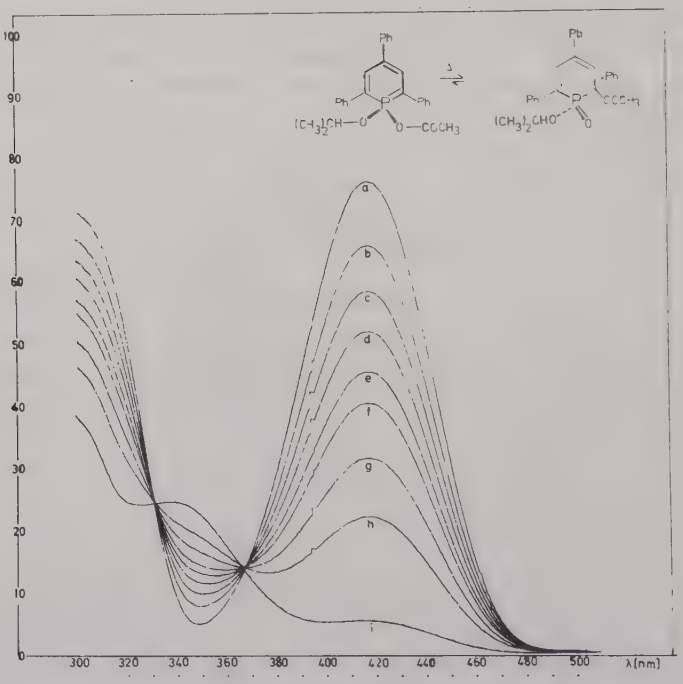


Abb.23: Verlauf der thermischen Umlagerung von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (6) in das λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4) 8 bei 72.3°C, $9.0 \cdot 10^{-5}$ M in 1.4-Dioxan. Zeiten in Stunden:
a) 0 h, b) 1.25 h , c) 1.60 h , d) 3.25 h , e) 4.25 h, f) 5.25 h , g) 7.25 h , h) 10.25 h , i) 23.30 h .

3.2. Kinetische Messungen.

Die Umlagerung von 6 in 8 und umgekehrt läßt sich mit ^{1}H-NMR-Messungen verfolgen. Genauer lässt sich aber die Messung der Absorptionsänderung der langwelligen Bande im Bereich um 400 nm auswerten.

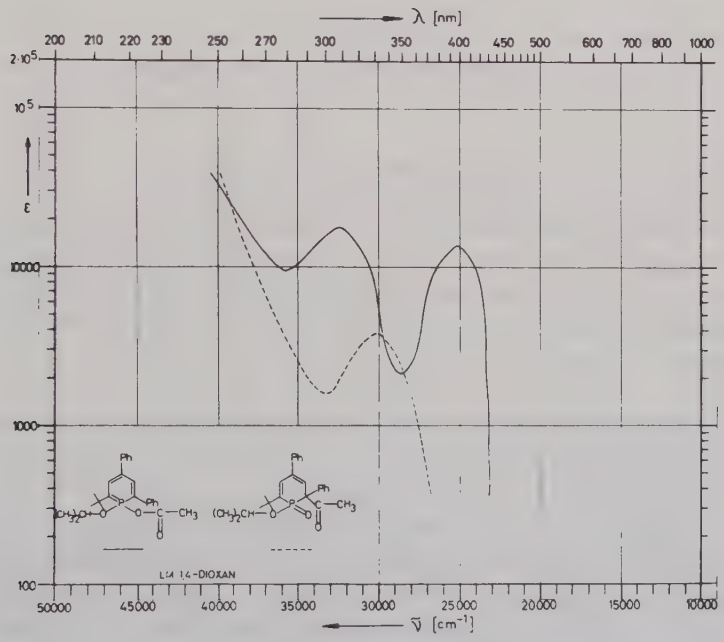


Abb. 24: UV/Vis-Spektren des 1-Acetoxy-1-Isopropoxy-2,4-diphenyl-6-t-butyl-λ^5-phosphorins (7) und des entsprechenden Umlagerungsproduktes 11.

In der Abb. 23 erkennt man zwei sehr ausgeprägte isosbestische Punkte bei 331 und 367 nm. Diese Punkte stimmen mit denjenigen überein, die man durch einfache Ueberlagerung der Elektronenspektren von Ausgangsverbindung und Produkt erhält. Diese Tatsache ist ein deutlicher Hinweis für die Einheitlichkeit der Reaktion.
Es sei hier besonders unterstrichen, daß die λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4) 8 und 11 keine Absorption oder Restabsorption im Bereich des für die kinetischen Messungen verwendeten Maximums zeigen, wie aus der Abb.24 ersichtlich ist.

3.3. Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes.

Messlösungen wie sie für die Experimente verwendet wurden, sind auf die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes überprüft worden. Trägt man die Absorptionen gegen die Konzentration im Bereich von 10^{-6} bis $2 \cdot 10^{-4}$ M, erhält man eine Gerade, welche die Gültigkeit beweist.

3.4. Bestimmung der Reaktionsordnung. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung.

Die Reaktionsordnung wurde mit Hilfe der Differentialmethode[30] für komplexe Reaktionen bei verschiedenen Anfangskonzentrationen des λ^5-Phosphorins 6 bestimmt. Durch Auftragen des Reaktionsfortschrittes gegen die Zeit (Abb.25) und Auswerten von jeweils zwei verschiedenen Kurven mit Hilfe des Gleichungspaares:

$$V = k \ (Abs_o - x_j)^{\alpha}$$
$$V' = k \ (Abs'_o - x_j)^{\alpha}$$

erhält man $\alpha = 0.97$ für das erste und $\alpha = 0.92$ für das zweite Kurvenpaar.

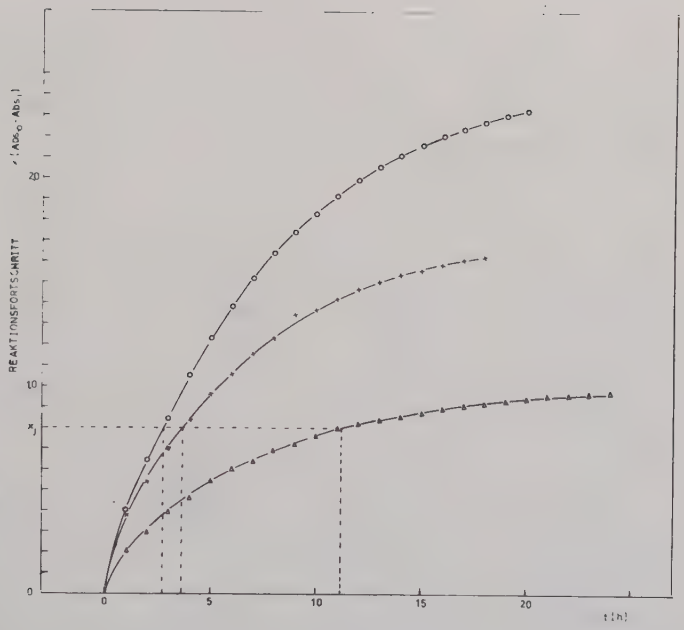


Abb.25: Bestimmung der Reaktionsordnung bei verschiedenen Anfangskonzentrationen: (o) $15.15 \cdot 10^{-5}$ M, (x) $9.38 \cdot 10^{-5}$ M, (Δ) $5.76 \cdot 10^{-5}$ M; T = 345.5 K.

Die Umlagerung ist bezüglich des Eduktes 6 eine Reaktion erster Ordnung. Weitere Untersuchungen zeigten, dass das Lösungsmittel nicht in die Reaktion eingreift. Ebenso lässt sich kein Einfluss des Produktes auf die Reaktionsordnung feststellen (Autokatalyse), wie man durch kinetische Experimente bei verschiedenen Verhältnissen der Anfangskonzentrationen von Mischungen der Ausgangsverbindung und des Produktes erhält.

Die Darstellung erster Ordnung von $-\ln c/c_0$ in Abhängigkeit von der Zeit ergibt Geraden (Abb.26) mit ausgezeichneten Korrelationskoeffizienten.

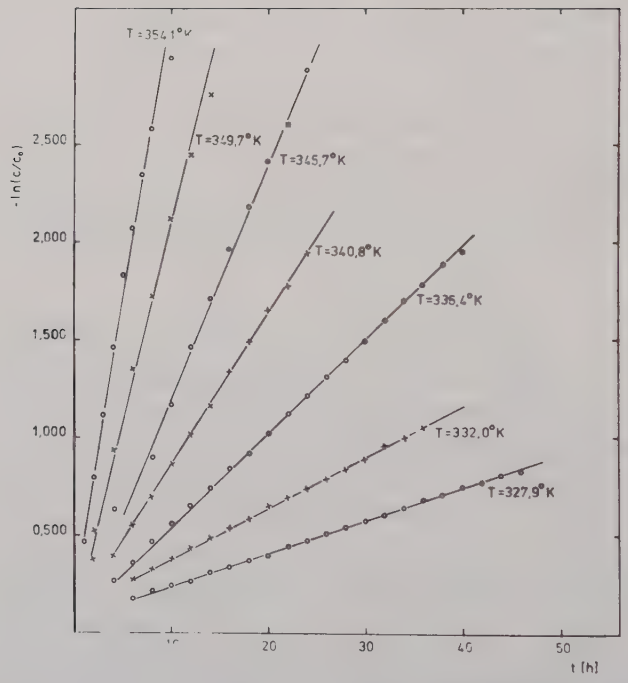


Abb.26: Kinetische Darstellung erster Ordnung für die thermische 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (6)-Umlagerung bei verschiedenen Temperaturen. Lösungsmittel 1.4-Dioxan (Vgl. TabelleIV).

Durch Anwendung der integrierten Geschwindigkeitsbeziehung

$$-\ln c/c_0 = k \cdot t$$

oder der entsprechenden Gleichung mit direktem Einsatz der Absorptionswerte (Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes) wird die Gesamtgeschwindigkeitkonstante k der Umlagerung bei verschiedenen Temperaturen nach der Methode der kleinsten

Summe der Fehlerquadrate[31] mit Hilfe eines Rechenprogramms+ bestimmt.

Tabelle IV.

Gesamtgeschwindigkeitskonstante k, Standardabweichungen ± s, und Korrelationskoeffizienten der thermischen Umlagerung 6 ⇄ 8 in 1.4-Dioxan bei verschiedenen Temperaturen.

T (K)	$k \cdot 10^5$ (sec^{-1})	±s	r
327.9	0.47	0.12	0.998
332.0	0.73	0.11	0.997
334.2	0.99	0.06	0.999
336.4	1.31	0.08	0.999
337.4	1.39	0.02	0.997
340.8	2.17	0.04	0.999
345.7	3.47	0.08	0.997
349.7	4.83	0.14	0.992
354.1	8.44	0.10	0.995
363.0	20.60	0.15	0.994

Der Korrelationskoeffizient r ist ein Mass für die Güte der Uebereinstimmung der Messergebnisse mit der berechneten optimalen Geraden, wenn r = 0.990 gilt die Güte als"ausgezeichnet", wenn r = 0.950 ist die Korrelation "befriedigend".

Die Umlagerung wurde in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht, wie später erläutert wird. Für die Auswertung der

+Rechenprogramm für die "electronic desk computer Olivetti Programma 101". Ich danke Herrn Prof. Dr. Chr. Reichardt, Marburg, für die Ueberlassung des Rechenprogrammes.

Aktivierungsparameter wurde jedoch die Kinetik im Dekalin vorgezogen, weil man hier 1) den grösseren Temperaturbereich untersuchen kann und 2) das Lösungsmittel leichter reinst zu erhalten ist, als bei Aethern oder Aromaten.

3.5. Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten.

Aktivierungsparameter der Hinreaktion.

Die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k stellt die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion (k_A) und der Rückreaktion (k_B) dar:

$$k = k_A + k_B$$

k_A und k_B sind mit der Gleichgewichtskonstanten K durch folgende Gleichungen berechenbar.

$$k_A = kK/K+1$$

$$k_B = k/K+1$$

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten und ihre Auswertung wird unter Thermodynamik 3.9 behandelt. Die berechneten Zahlenwerte sind in Tabelle V zusammengestellt.

Nach der Theorie des Uebergangszustandes[32] hängt die Geschwindigkeitskonstante auf folgende Weise von der Temperatur ab:

$$k = \varkappa(\underline{k}T/h) \exp(\Delta S^{\ddagger}/R) \exp(-\Delta H^{\ddagger}/RT)$$

Wir nehmen an, dass der Transmissionskoeffizient $\varkappa$ für diese Umlagerung gleich 1 gesetzt werden kann[33], wie man von anderen thermischen Umlagerungen bereits weiß[34].

Tabelle V.

Gleichgewichtskonstanten, Geschwindigkeitskonstanten k_A und k_B der thermischen Umlagerung von 1-Acetoxy-1-Isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^3-phosphorin (6) in Dekalin bei verschiedenen Temperaturen.

T)K)	K	$k_A 10^5$ sec^{-1}	$k_B 10^5$ sec^{-1}
325.4	19.4	0.33	0.02
335.0	18.0	1.15	0.06
345.5	16.7	3.08	0.18
355.3	15.7	10.03	0.64
364.7	14.8	26.07	1.76
373.2	14.0	55.96	3.99
384.0	13.2	116.59	8.23
392.9	12.6	277.13	21.99
403.7	11.9	350.94	29.49
413.4	11.3	467.99	41.42
424.2	10.8	736.05	68.15

Für die Darstellung von $8 + \log k_A/T$ gegen $1/T$ (Abb.27) liefert die Korrelationsrechnung die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger} = 24.4 \pm 0.2$ Kcal/mol. Auch auf diesem Wege erhält man die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger} = -8.6 \pm 0.6$ cal/mol·grad, die man ebenfalls aus dem pre-exponentiellen Faktor der Arrheniussche Gleichung errechnen kann. Mit Hilfe der gewonnenen Werte wird in erster Näherung die Freie Aktivierungsenthalpie bei 25°C zu $\Delta G^{\ddagger} = 27$ Kcal/mol berechnet.

Fehlerbetrachtung

Wir nehmen an, dass der Fehler der Geschwindigkeitskonstanten 3% nicht überschreitet. Die Grösse des Temperaturintervalls von fast 100° verkleinert den absoluten Fehler

der Aktivierungsenthalpie. Mit Hilfe der Tabellen von K. Schwetlick [35] und der dort angegebenen Gleichungen kann man den absoluten Fehler der Aktivierungsenthalpie zu ± 0.2 Kcal/mol berechnen und, weil die Fehler von $\Delta H^{\ddagger}$ und $\Delta S^{\ddagger}$ einander direkt proportional sind, ($\Delta(\Delta H^{\ddagger}) = T\Delta(\Delta S^{\ddagger})$), wird $\Delta(\Delta S^{\ddagger})$ zu ± 0,6 cal/mol·grad bestimmt.

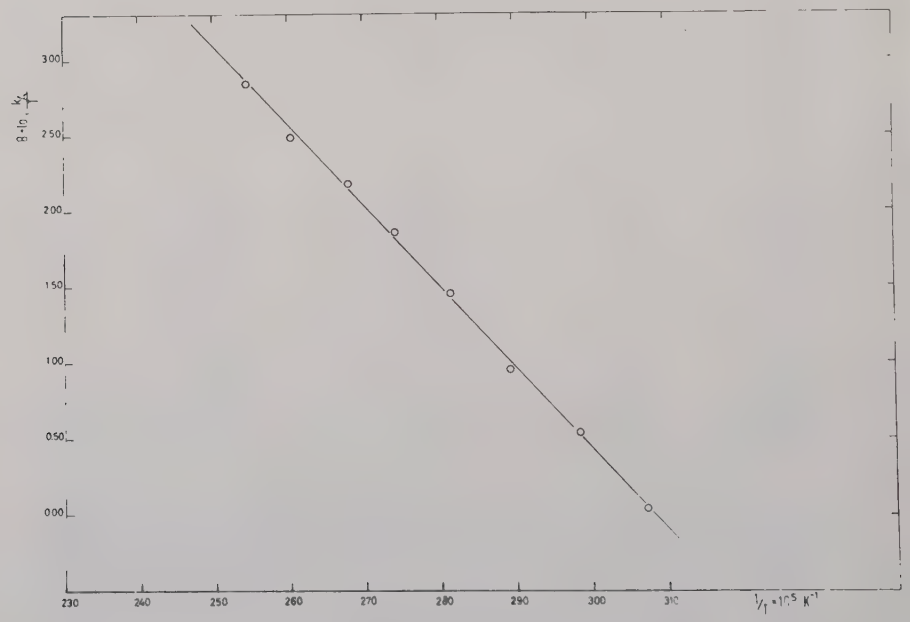


Abb.27: Darstellung von 8 + log k_A/T gegen 1/T nach der Theorie des Uebergangszustandes für die 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5-phosphorin-Umlagerung.

3.5.1. Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten. Aktivierungsparameter der Rückreaktion.

Trägt man die in Tabelle V angegebenen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion in der Form $\log k_B/T$ gegen $1/T$ auf, so erhält man nach der Theorie des Uebergangszustandes[32] eine Gerade, deren Auswertung mit Hilfe der Korrelationsrechnung (Vgl. 3.5.) folgende Aktivierungsparameter für die Rückreaktion der Umlagerung 6 ⇄ 8 liefert:

$$\Delta H^{\ddagger} = 26.0 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -9.5 \text{ e.U.}$$

Die Differenz zwischen $\Delta H^{\ddagger}$, für die Hinreaktion und $\Delta H^{\ddagger}$ für die Rückreaktion sollte die Standard Reaktionsenthalpie ΔH^{o} geben. Diese Differenz beträgt -1.6 Kcal/mol. Dieses Ergebniss steht in hervorragender Uebereinstimmung mit der Standard Reaktionsenthalpie, die direkt aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten bestimmt wird. (Vgl.: 3.9.3. und das Reaktionsprofil, Abb.33).

3.6. Reaktionskonstanten der thermischen Umlagerung von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2,4-diphenyl-6-t-butyl-λ^5-phosphorin (7) und ihre Temperaturabhängigkeit.

Durch Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten und der Gleichgewichtskonstanten im Dekalin bei vier verschiedenen Temperaturen (Tabelle VI), war es möglich, die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion zu berechnen.

Tabelle VI

Gleichgewichtskonstanten K, Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k, Hinreaktionskonstanten k_A und Rückreaktionskonstanten k_B der thermischen Umlagerung von 7 ⇄ 11 in Dekalin.

T (K)	K	$k \cdot 10^5$ sec^{-1}	$k_A \cdot 10^5$ sec^{-1}	$k_B \cdot 10^5$ sec^{-1}
365.6	224.0	20.33	20.24	0.09
392.3	165.4	157.40	156.4	0.95
403.3	148.0	325.3	323.1	2.2
423.0	120.7	720.7	714.8	5.9

Eine analoge Auswertung wie unter 3.5. ergibt für die Aktivierungsenthalpie der Hinreaktion ein Wert von $\Delta H^{\ddagger}$ = 20.9 Kcal/mol. Auf die Angabe der Aktivierungsentropie muss hier wegen der kleinen Zahl der Messpunkte verzichtet werden. Bekanntlich wird $\Delta S^{\ddagger}$ aus dem Ordinatenabschnitt der Darstellung von log k_A/T gegen 1/T berechnet. Eine kleine Unsicherheit bei kleiner Zahl von Messwerten kann die Berechnung von $\Delta S^{\ddagger}$ stark beeinflussen. In diesem Fall interessierte in erster Linie die Grössenordnung der Aktivierungsenthalpie und, wie wir später besprechen werden, das Vorzeichen und die Grösse der Reaktionsenthalpie.

3.7. Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Bestimmung der Reaktionskonstanten in verschiedenen Lösungsmitteln ergibt eine sehr geringe Abhängigkeit vom Reaktionsmedium. Die Umlagerung wurde in 6 Lösungsmitteln verschiedener Lösungsmittelpolarität untersucht.

Tabelle VII :

Abhängigkeit der Gesamtgeschwindigkeitskonstante k der Umlagerung $\underline{6} \rightleftarrows \underline{8}$ bei 68.5°C (Konstante Temperatur) vom LSM.

Lösungsmittel	E_T [36]	$k \cdot 10^5$ sec^{-1}	$k_{relativ}$
Cyclohexan	31.2	2.37	1.0
Dekalin	----	2.52	1.1
Toluol	33.9	2.86	1.2
Benzol	34.5	2.83	1.2
Dioxan	36.0	3.47	1.5
Acetonitril	46.0	3.22	1.4

Die nur geringe Zunahme der Geschwindigkeit mit der Polarität des Lösungsmittels spricht gegen einen polaren Uebergangszustand. Eine Ueberprüfung weiterer Lösungsmittel ist wegen der Reaktivität des 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorins (6) nicht möglich: In absolutem n-Butanol z.B. reagiert 6 in anderer Weise. Der Alkohol greift die Carbonylgruppe nucleophil unter Umesterung und Bildung eines Phosphinsäureesters analog zu früheren Ergebnissen über den Angriff von nucleophilen Reagentien auf Verbindungen dieses Typs[1] an. Auch der Einfluss des Lichts muss ausgeschaltet werden, weil dieses eine andere Reaktion einleitet (Vgl.7).

3.8. Lineare Freie Energie Beziehung.

Um den Einfluss verschiedener Substituenten auf das Reaktionszentrum zu studieren, wurden die thermischen Umlagerungen der 1-Isopropoxy-1-p-substituierten-benzoyloxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorine, 23, 24, 25, 27 und 28 untersucht. Wie unter 3.9. näher erläutert, werden die Gleichgewichts-

konstanten dieser Umlagerungen UV/Vis-spektroskopisch bestimmt und nach Hammett[37] korreliert.

$$\log K/K_o = \rho \cdot \sigma_p$$

Die einzelnen Werte für diese Umlagerungen bei der Untersuchungstemperatur von 115.0°C in Dekalin als Lösungsmittel sind in Tabelle VIII aufgeführt.

Tabelle VIII:

L.F.E. Beziehung der thermischen Umlagerungen von 1-Isopropoxy-1-(p-substituierten-benzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorinen in die λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4).

Substituent	K	1+log K	σ_p-Hammett[38]
p-CH_3O-	0.86	0.935	-0.27
p-CH_3-	1.00	1.000	-0.17
p-H-	1.10	1.041	0.00
p-Cl-	1.33	1.124	0.23
p-NO_2	1.92	1.283	0.78

Die Darstellung von 1+log K gegen die Hammettschen p-Konstanten ergibt eine ausgezeichnete Gerade, und die Korrelationsrechnung ergab folgende Werte für die Ausgleichsgerade:

Korrelationskoeffizient $r = 0.995$
Ordinatenabschnitt $1+\log K_o = 1.039$
Reaktionskonstante $\rho = +0.32$
Standardabweichung $s = \pm 0.01$

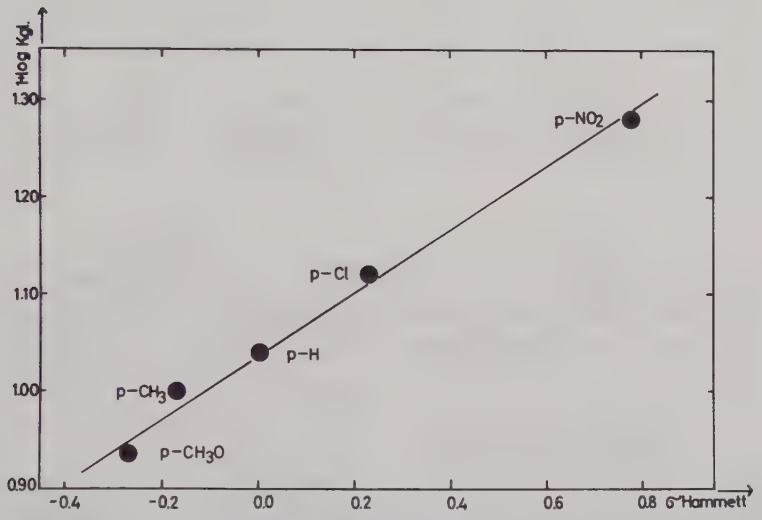


Abb.28: Lineare Freie Energie Beziehung der thermischen Acyl-Wanderung der λ^5-Phosphorine 23, 24, 25, 27 und 28 bei 115.0°C in Dekalin.

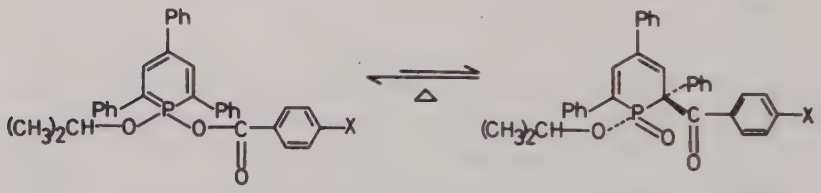
Die Bedeutung dieser Ergebnisse wird später diskutiert.

3.9. Thermodynamik der thermischen Umlagerungen.

Zugang zu den Gleichgewichtskonstanten und den aus ihrer Temperaturabhängigkeit zu berechnenden thermodynamischen Parametern erhielt ich durch die Möglichkeit, das Gleichgewicht der Umlagerungen direkt zu beobachten. Aus Gründen der Genauigkeit wurde die UV/Vis-spektroskopische Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen der NMR-Methode vorgezogen. Letztere diente nur vereinzelt zur grössenordnungsmässigen Absicherung der gefundenen Werte.

3.9.1. Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der thermischen Umlagerungen der 1-Isopropoxy-1-(p-substituierten-benzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorine 23, 24, 25, 27 und 28.

Es wurde die Gleichgewichtseinstellung bei 115.0°C, in Dekalin als Lösungsmittel der folgenden Reaktionen abgewartet.

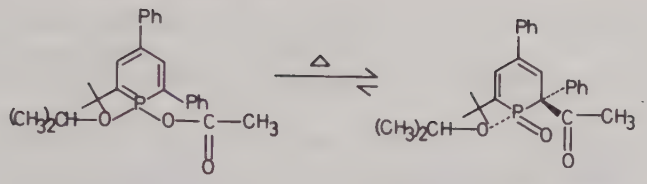


X= H, CH_3, CH_3O, Cl, NO_2

Nach 3 h kann man die Endabsorption gut ablesen. Aus dem Verhältnis der Absorptionsdifferenzen zur Endabsorption werden die in Tabelle VIII gezeigten Gleichgewichtskonstanten berechnet. Wir werden später auf die Bedeutung dieser Gleichgewichtskonstanten in einem Vergleich mit den Gleichgewichtskonstanten der anderen studierten Acylwanderungen 6 ⇄ 8 und 7 ⇄ 11 eingehen.

3.9.2. Thermodynamische Parameter der thermischen Umlagerung von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4-diphenyl-6-t-butyl- λ^5-phosphorin (7) in das λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4) 11.

Wie in Tabelle V aufgeführt, wurden die Gleichgewichtskonstanten dieser Acylwanderung in Dekalin als Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.



7 ⇌ 11

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten[39] werden die Reaktionsenthalpien nach der Gleichung

$$\Delta H^{\circ} = -2.303\ R \left[\frac{\partial \log K}{\partial (1T)} + (\Sigma \nu) \frac{\partial \log \rho}{\partial (1/T)} \right]$$

berechnet: diese Gleichung vereinfacht sich für die untersuchten Umlagerungen, weil hier $\Sigma \nu = 0$, zu

$$\Delta H^{\circ} = -2.303\ R \frac{\partial \log K}{\partial (1/T)}$$

und integriert in der Form:

$$\Delta H^{\circ} = 4.574 \left[\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right] \log \frac{K_2}{K_1}$$

Hieraus erhält man die Standard Reaktionsenthalpie

$$\Delta H^{\circ} = -3.4 \text{ Kcal/mol.}$$

Mit Hilfe der Korrelationsrechnung für die Darstellung von log K gegen 1/T lässt sich die Gleichgewichtskonstante bei $T_o = 25°C$ berechnen und mit der bekannten Gleichung:

$$\Delta G^{\circ} = -RT_o \cdot \ln K_o = -RT_o \cdot 2.303 \log K_o$$

wird die Reaktionsarbeit ΔG° zu - 3.8 Kcal/mol berechnet. Die Standard Reaktionsentropie wird erhalten aus der Gleichung

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

ΔS° ist gleich 1.3 e.U.

Die Reaktion 7 ⇄ 11 ist exotherm, d.h. mit steigender Temperatur wird das Gleichgewicht nach links verschoben.

3.9.3. Thermodynamische Parameter der thermischen Umlagerung des 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5-phosphorins (6)

Spektralphotometrisch wurden die Gleichgewichtskonzentrationen in Dekalin als Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.

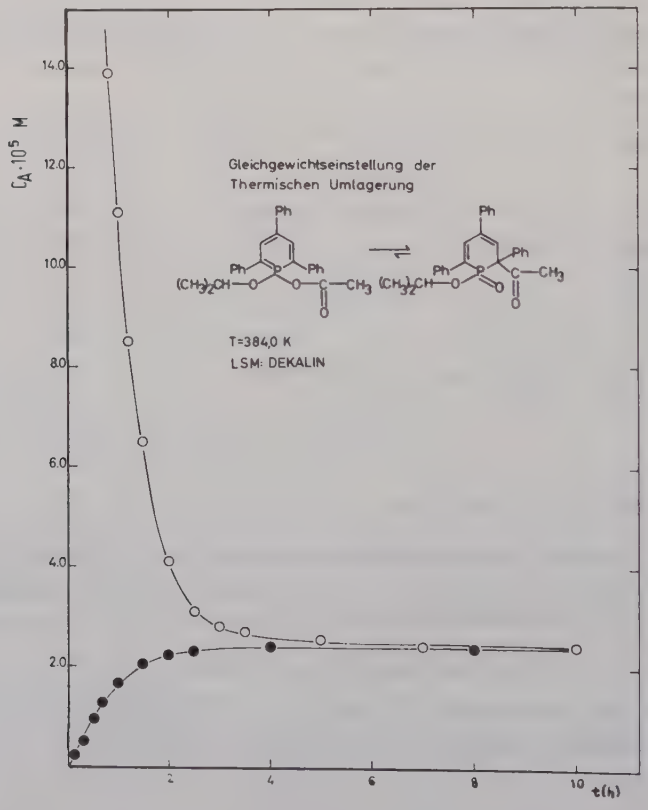


Abb.29: Konzentration-Zeit-Abhängigkeit für die reversible Umlagerung 6 ⇄ 8 in Dekalin, Zeiten in h.

Das Gleichgewicht lässt sich sowohl von der rechten als auch von der linken Seite aus erreichen. Es wurde jedoch aus Gründen der Genauigkeit die Rückreaktion verwendet. In der folgenden Tabelle sind die einzelnen Werte zusammengestellt.

Tabelle IX:

Gleichgewichtskonstanten der thermischen Acyl-Wanderung von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (6)in Dekalin.

T (°C)	$1/T\ 10^5 (K^{-1})$	K	logK
183.4	219.0	9.2	0.964
174.1	223.6	9.7	0.987
161.7	229.9	10.2	1.009
160.0	230.8	11.1	1.045
130.7	247.6	11.6	1.065
130.4	247.8	11.4	1.057
111.0	260.3	13.2	1.121
109.2	261.5	13.4+	1.127
101.8	266.7	13.9	1.143
82.1	281.5	15.7	1.196

+) Mittelwert aus drei Messungen.

Die Darstellung von logK gegen 1/T wurde mit Hilfe der Korrelationsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgewertet. Die Rechnung ergibt die folgenden thermodynamischen Parameter (Vgl. 3.9.2.):

ΔH° = -1.6 Kcal/mol
ΔG° = -1.9 Kcal/mol
ΔS° = 1 e.U.

Diese Acylwanderung ist ebenso wie die Umlagerung 7 $\rightleftarrows$ 11

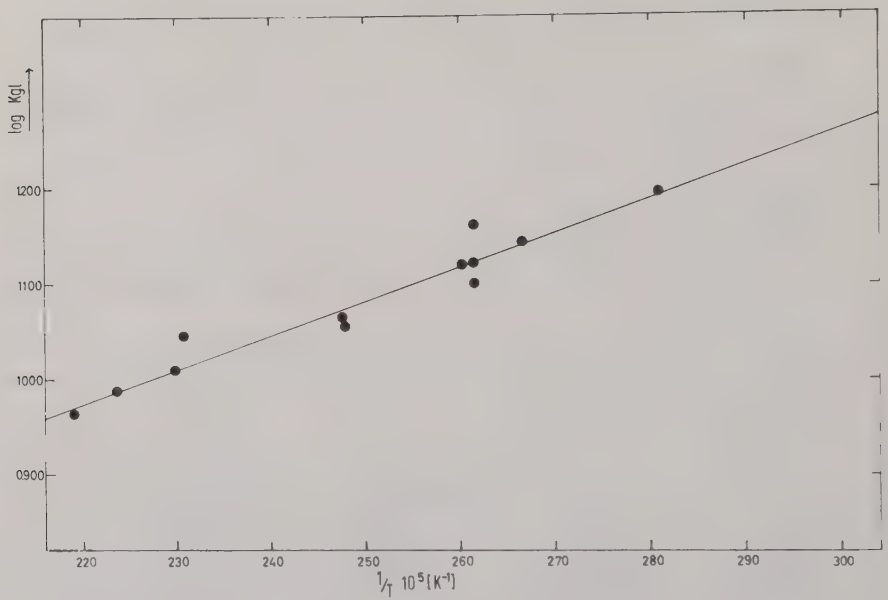


Abb.30: Temperaturabhängigkeit von log K für die Umlagerung $\underline{6} \rightleftarrows \underline{8}$ in Dekalin.

exotherm (Vgl.3.9.2.). Das Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur nach der linken Seite.
Wir werden auf diese Ergebnisse in der Diskussion zurückkehren.

Gleichgewichtsbestimmung aus der Verfolgung der Umlagerung mit ^{1}H-NMR-Methoden.

Um die spektrometrisch erhaltenen Werte mit einer anderen Methode zu kontrollieren, wurde für eine Temperatur die Hinreaktion in d_8-Toluol bei 100°C NMR-spektroskopisch verfolgt. Das Flächenverhältnis der Acetyl- zu Acetoxy-Methylprotonenresonanz nach Einstellung des Gleichgewich-

tes ergab einen Wert von 15 ± 3. Die hieraus berechnete Gleichgewichtskonstante steht in guter Uebereinstimmung mit dem spektralphotometrisch bestimmten Wert.

4. Diskussion des Mechanismus der thermischen Umlagerung von λ^5-Phosphorinen.

Bei der thermischen Umlagerung der λ^5-Phosphorine wandert eine Acyl-Gruppe in die 6-Stellung des Ringes unter Ausbildung des λ^5-Phosphacyclohexadiensystems. Für die Aufstellung eines Mechanismus sind folgende experimentelle Ergebnisse zu berücksichtigen:

- Die Aktivierungsentropie ist negativ, $\Delta S^{\ddagger} = -8{,}6$ cal/mol·grad.
- Die geringe Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels
- Die Umlagerung verläuft regiospezifisch, es entsteht ausschliesslich die Verbindung mit der Acetylgruppe (oder p- substituierten Benzoylgruppe) an C-6 und keine Spur des C-4-Isomeren.
- Die Umlagerung verläuft stereoselektiv. Es entsteht nur das cis- Diastereomerenpaar mit der Oxo-Gruppe am Phosphor und der Acetylgruppe am C-6 auf der selben Seite. Dies geht aus den ^{1}H-NMR-Spektren hervor und wird durch Epimerisierung am Phosphoratom, die zum trans (E) Diastereomerenpaar führt, belegt (Vgl. 1.2.2.).
- Der geringe Einfluss von Substituenten auf die Umlagerung, wie er sich durch die kleine Hammett'sche Reaktionskonstante $\rho = +0{,}32$ ergibt.
- Die Lage des Gleichgewichtes wird in erster Linie von sterischen Faktoren bestimmt. Voluminöse Gruppen wie Benzoylreste werden am bereits mit grossen Resten substituierten C-6 Atom schwer untergebracht. Nichtplanare

Gruppen wie die t-Butylgruppe im 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2-t-butyl-4.6-diphenyl- λ^5-phosphorin (7) verschieben die Lage des Gleichgewichts zugunsten des λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4)systems. Elektronische Effekte sind dagegen von untergeordneter Wirkung.

— Im CINDP-Experiment wird kein Hinweis auf ein zwischendurch entstehendes Radikal oder Radikalpaar gefunden.

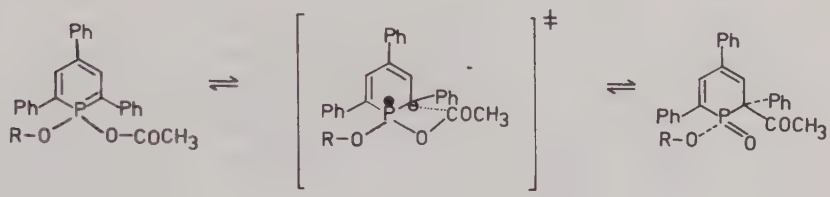
Diese Fakten führen zu der Annahme einer intramolekularen Reaktion in Form eines monomolekularen Vorganges, in dessen Verlauf sich ein cyclischer Uebergangszustand ausbildet. In diesem Uebergangszustand ist die Bewegungsfreiheit des Moleküls eingeschränkt, was bedeutet, dass der Uebergangszustand ein Zustand niedriger Entropie ist. In Uebereinstimmung damit wird experimentell eine negative Aktivierungsentropie gefunden. So zeigt beispielsweise die Umlagerung von Vinyl-allyl-äther in Allylacetaldehyd[34] eine negative Aktivierungsentropie von -7.7 cal/mol·grad. Auch für eine solche Claisen Umlagerung wird ein cyclischer Mechanismus formuliert.

Für eine negative Aktivierungsentropie (-8.6 e.U.) und eine negative Reaktionsenthalpie (ΔH^o = -1.6 Kcal/mol) bei der thermischen Umlagerung von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (6) lassen sich folgende Mechanismen in Betracht ziehen:

a) Ein polarer cyclischer Mechanismus im Sinne einer Wittigschen Reaktion.

In diesem Fall wird aus der unpolaren aromatischen Ausgangsverbindung ein polares Gebilde im Uebergangszustand (‡). Eine Ladungsbildung wird bekanntlich von Lösungsmitteln grösserer Polarität günstig beeinflusst[40], auch wenn Edukt und Produkt einen unpolaren Charakter besitzen. Dieser Effekt würde eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie mit zunehmender Polarität des Lö-

sungsmittels bedingen. Die Lage der Ausgangsverbindung und des Produktes bleiben im Energieprofil (Abb.33) weitgehend unverändert.



R = $CH(CH_3)_2$

Man sollte daher eine starke Beschleunigung der Umlagerung in polaren Lösungsmitteln erwarten. Dies ist nicht der Fall, wie man aus Tabelle VII ersehen kann. Die Reaktion ist wie die Dimerisierung von Cyclopentadienen[41] sehr wenig lösungsmittelabhängig. Ein polarer Mechanismus wird deswegen für diese Umlagerung ausgeschlossen.

b) Ein Mechanismus über ein Radikalpaar

Obwohl eine thermische pericyclische Reaktion kaum über Radikalpaare verlaufen wird, wurde die Frage nach einem solchen Mechanismus untersucht.

Einen experimentellen Hinweis gegen diesen Mechanismus erhielten wir aus CIDNP-Experimenten[76]. Es wurde die Umlagerung von 6 in 8 bei 100°C in d_8-Toluol in einem kinetischen NMR-Experiment zwei Halbwertzeiten lang beobachtet, wobei das gesamte ^{1}H-Spektrum alle 100 sec über einem Schreiber aufgenommen wurde. Im Gegensatz zu einem Blindversuch mit Benzoylperoxyd wird in Cyclohexanon bei 110°C keine Emissionsbande registriert (Abb.31).

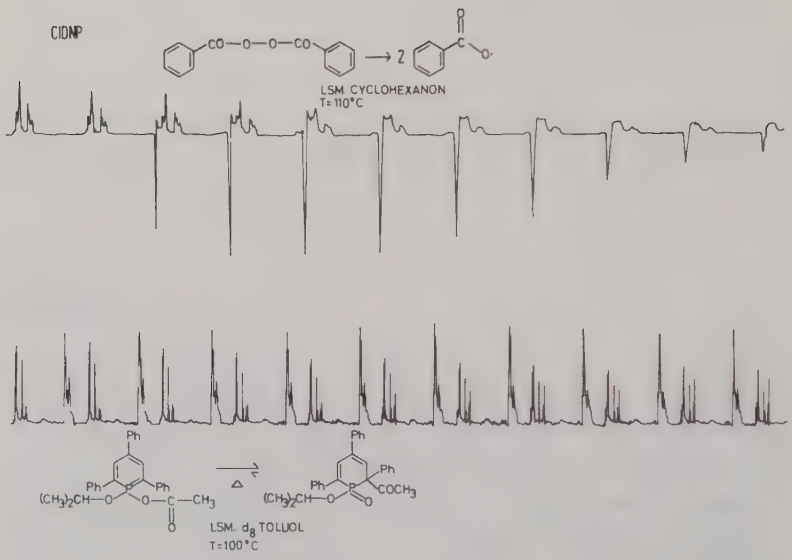


Abb.31: Kernresonanz-Emissionsexperiment (CINDP).

Wenn auch negative Ergebnisse der CINDP keinen Beweis gegen Radikalmechanismen darstellen, so sprechen diese Experimente sowie Einheitlichkeit der Reaktion (Regiospezifität und Stereoselektivität) auch nicht für einen radikalischen Mechanismus.

c) Ein cyclischer Synchron-Mechanismus. (1,7) sigmatrope Umlagerung.

Am besten läßt sich diese Umlagerung als unkatalysierte cyclisch-synchrone thermische Reaktion zwischen einer σ-Bindung und einem π-Elektronensystem mit den experimentellen Befunden in Einklang bringen. Es wird eine konzertierte Bindungslösung und Bindungsbildung einer

σ-Bindung angenommen. Man kann mit klassischen Vorstellungen nicht feststellen, ob die Elektronen in der einen oder in der entgegengesetzten Richtung verschoben werden. Es ändert sich lediglich die Hybridisierung eines Kohlenstoffatoms und eines Sauerstoffatoms. Dieses Phänomen der Hybridisierungsänderung findet man auch bei ähnlich Orbitalsymmetrie gesteuerten Reaktionen – wie die Cope Umlagerung – [42,43].

Die Reaktion im Grundzustand sollte nach Woodward-Hoffmann[44] für die Ordnung (1.7) supra-antara verlaufen. Die Auswahlregel[45] bedingt, dass die Acetylgruppe antarafacial am π-Elektronensystem wandert. Im Uebergangszustand tritt daher eine Inversion der wandernden Gruppen ein. Allerdings lässt sich hierfür in dieser Verbindungsklasse kein stereochemischer Beweis erbringen, weil die Acetylgruppe als sp^2-Hybrid keine Unterscheidung in dieser Richtung zulässt.

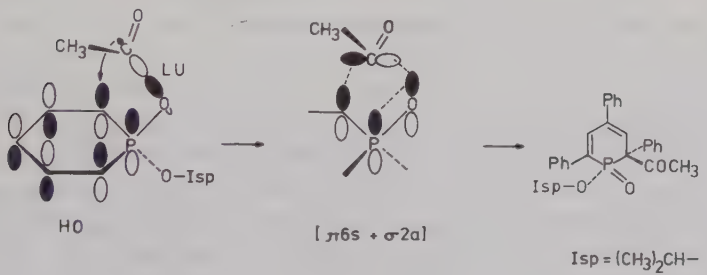


Abb.32: Schematische Darstellung des Mechanismus der sigmatropen Umlagerung von 6 nach 8 . HOMO-LUMO-Wechselwirkung nach Fukui [46].

Für die Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den molekularen Orbitalen wird die Theorie nach Fukui[46] angewendet. Das fundamentale Prinzip der Theorie sagt eine thermische Reaktion voraus, wenn eine maximale Ueberlap-

pung des HOMO's des einen Reaktionspartners mit dem LUMO des anderen stattfindet. Allgemein gilt ein π-Elektronensystem als Elektronendonator und ein σ-System als Acceptor. Das HOMO des λ^5-Phosphorins wird nach den Arbeiten von A.Schweig et al.[47] als das Molekülorbital mit Knotenflächen zwischen den C-Atomen 2 und 3 bzw. 5 und 6 angenommen, und hat die in der Abb.32 angegebene Form. Hierbei betrachten wir das überlappende d_{xy}-Orbital am Phosphor in erster Näherung als p-analoges Orbital. Der Beitrag der d-Orbitale des Phosphors ist nach den angegebenen Berechnungen klein[47].

Eine Acyl-Wanderung dieser Art kann zunächst als eine (1.3)-Umlagerung gedacht werden, präziser jedoch ist die Benennung nach der Ordnung (1.7), weil das delokalisierte 6π-Elektronensystem des λ^5-Phosphorins an der Reaktion beteiligt ist.

Im Einklang mit diesem Mechanismus befinden sich die kinetische Ordnung der Reaktion, ihr intramolekularer Charakter, die negative Aktivierungsentropie, die Unabhängigkeit vom Lösungsmittel, die Regiospezifität und die Stereoselektivität.

Ein solcher Orbitalsymmetrie gesteuerter Mechanismus erklärt, warum das isomere λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.5) 10 nicht gefunden wird. Eine (1.5)-sigmatrope Umlagerung verläuft supra-supra, sie würde in unserem System aus sterischen Gründen höhere Aktivierungsenergien erfordern.

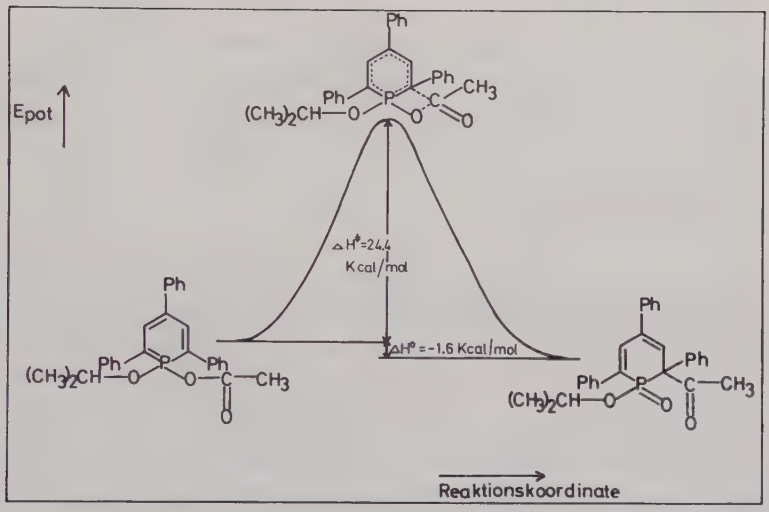


Abb. 33: Reaktionsprofil für die thermische (1.7)-sigmatrope Umlagerung von 1-Acetyl-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (6) in das λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4) 8 .

Wie wir gesehen haben, sind die Umlagerungen 6 nach 8 und 7 nach 11 exotherm: ΔH^o = -1.6 Kcal/mol für die erste und ΔH^o = -3.4 Kcal/mol für die zweite. Beide sind exergonisch (ΔG^o negativ).

Zwei Faktoren sind die treibende Kraft dieser Reaktionen. Die Enthalpieabnahme und die Vergrösserung der Entropie durch den Uebergang vom starren symmetrisch gebauten λ^5-Phosphorin zum konformativ weniger starren unsymmetrischen λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4)-system 8 und 11. Wie zu erwarten ist die Entropiezunahme klein, bei der Reaktion von 6 nach 8 ΔS^o = + 1 e.U., bei der anderen ist ΔS^o = + 1.3 e.U.

5. Synthesen und Strukturen der Produkte der photochemischen Umlagerungen an λ^5- Phosphorinen.

Als ich die Lösungen für die kinetischen Experimente der λ^5-Phosphorine in der Dunkelkammer herstellte und sie später der Wirkung des Tageslichtes aussetzte, beobachtete ich, dass sich die intensiv farbigen sauerstoffreien Lösungen entfärbten. Diese Beobachtung war der Anstoss zur Entdeckung der ersten photochemischen pericyclischen Reaktion an λ^5-Phosphorinsystemen.

5.1. Umlagerung von 1-Isopropoxy-1-(p-substituierten-benzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorinen mit sichtbarem Licht.

Belichtet man die λ^5-Phosphorine 23, 24, 25, 27 und 28 mit sichtbarem Licht im Spektralbereich zwischen 380 nm und 780 nm[48] in absolutem sauerstoffreiem Cyclohexan, erhält man nach Aufarbeiten in guten Ausbeuten gut kristallisierende analysenreine farblose bis gelbe Verbindungen. Ihre Löslichkeit nimmt in der Reihenfolge Petroläther, Cyclohexan, Benzol, Chloroform, Aceton/Essigester zu.
Wie später im einzelnen dargelegt wird, ist diese Reaktion eine der thermischen Umlagerung völlig analoge photochemisch induzierte Wanderung der Benzoylreste zum Nachbarkohlenstoffatom, wie sie nach der Theorie der Erhaltung der Orbitalsymmetrie[49] erwartet wird.

Die neuen λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4) konnten in (nicht optimierten) Ausbeuten von 41 bis 96% erhalten werden (Tabelle X) . Diese Reaktion besitzt damit präparative Bedeutung.

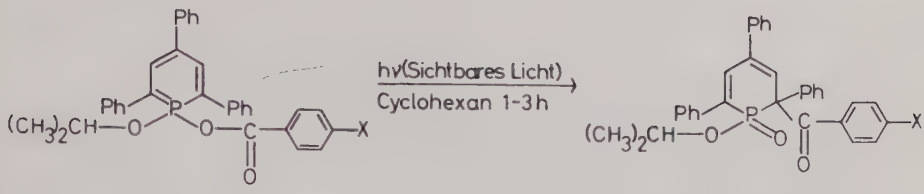


Tabelle X:

Photoumlagerung in Cyclohexan. Ausbeuten der 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-substituierten-benzoyl)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexadiene-(2.4).

p-Subst. (X)	Längstwellige Abs. der λ^5-Phosphorine (nm)	$E \cdot 10^{-3}$	Ausbeute+ %	Vbg. Nummer
H	421	15.0	46	29
CH_3	420	16.6	41	30
CH_3O	422	15.5	55	31
Cl	420	16.7	47	32
NO_2	412	18.9	96	33

Die guten Ausbeuten und die relativ kurze Bestrahlungsdauer sprechen dafür, dass diese Photoumlagerungen weitgehend einheitliche Reaktionen darstellen. Im einzelnen wurde jedoch nicht nach Nebenprodukten und Folgereaktionen gesucht. Die Verbindungen fallen aus Aceton oder Aceton/wenig Petroläther kristallin aus.

+) Wenn nicht anders vermerkt wurden die Bestrahlungsexperimente mit ca. $1.2 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösungen in absolutem sauerstoffreiem Cyclohexan mit einer 2000 W Wolfram-Lampe (Philips) durchgeführt.

Auch die Photoumlagerung verläuft stereoselektiv zum cis-Diastereomerenpaar, denn die Photoprodukte 32 und 33 sind mit den entsprechenden thermischen Umlagerungsprodukten (Vgl. 1.9.) identisch.

5.2. Zusammenstellung der nach 5.1. dargestellten λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4).

1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-benzoyl-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (29)
1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-methylbenzoyl)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (30)
1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-methoxybenzoyl)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (31)
1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-chlorbenzoyl)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (32)
1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-nitrobenzoyl)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (33)

5.3. Eigenschaften der λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4) 29-33.

Die λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4) sind farblose bis blassgelbe Verbindungen, die alle unter UV-Licht nicht fluoreszieren. Sie haben relativ hohe Schmelzpunkte von 180 bis über 190°C. Beim Erhitzen in Lösung lagern sie sich bis zu einem Gleichgewicht in die entsprechenden 1-Isopropoxy-1-benzoyloxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorine um. Weitere Untersuchungen stehen noch aus.

5.4. Strukturbeweise für die λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4)

Wie man aus der folgenden Tabelle ersehen kann, sind die Elementaranalysen der neuen Verbindungen mit den angenommenen Summenformeln im Einklang.

Tabelle XI :

1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-p-substituierte-benzoyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadiene-(2.4).

Verb.	Substituent	Fp. °C	Elementaranalyse (%)
29	H	189-190	Ber. C 78.55, H 5.79
			Gef. C 78.38, H 5.76
30	CH_3	192-193	Ber. C 78.84, H 6.03
			Gef. C 78.58, H 5.91
31	CH_3O	183	Ber. C 76.39, H 5.85
			Gef. C 76.27, H 5.80
32	Cl	186-188	Ber. C 73.50, H 5.24
			Gef. C 73.28, H 5.25
33	NO_2	180	Ber. C 72.12, H 5.13
			Gef. C 72.33, H 5.31

5.5. ^{1}H-NMR-spektroskopische Strukturuntersuchung.

Ausser durch die Elementaranalysen lässt sich die Struktur dieser Verbindungen auch ^{1}H-NMR-spektroskopisch belegen. Man erkennt in allen Spektren die exocyclisch am Phosphor gebundene Isopropoxygruppe, deren Methylprotonensignal jetzt als ein doppeltes Dublett bei etwa 1 ppm erscheint. Das Auftreten des doppelten Dubletts ist eine Folge des diastereotopen Effekts.

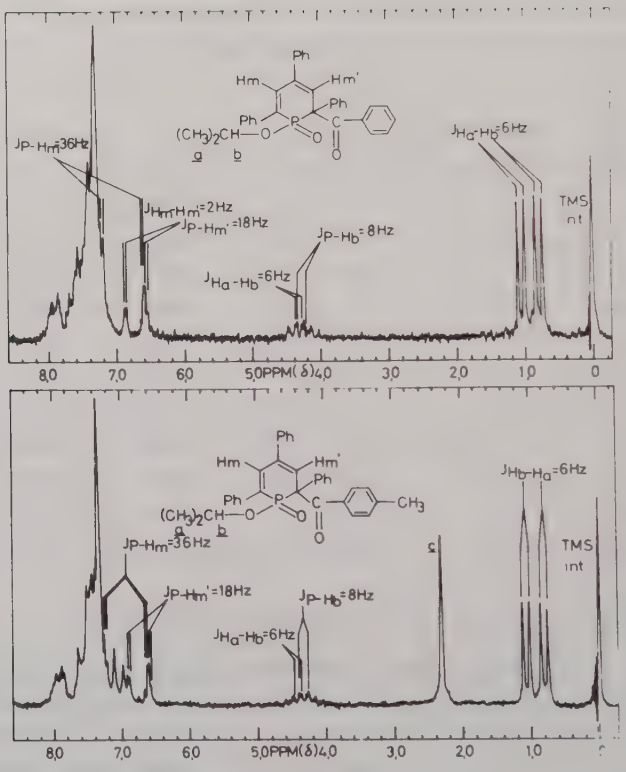


Abb. 34: ^{1}H-NMR-Spektren des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-benzoyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (29) und des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-methylbenzoyl)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (30) in $CDCl_3$.

Das H-Atom der Isopropoxygruppe erscheint als Multiplett oberhalb 4 ppm. Die J_{H-H}-Kopplungskonstante von 6 Hz ist gegenüber den Ausgangsphosphorinen unverändert, dagegen ist die J_{P-H}-Kopplungskonstante verändert. In den Ausgangsphosphorinen beträgt sie 11 Hz, bei den λ^5-Phosphacyclohexadienen-(2.4) 8 Hz. Das λ^5-Phosphacyclohexadiensystem

dokumentiert sich durch die rechts vom Phenylprotonenmultiplett gelegenen Quartette, die zum Teil im Phenylprotonenmultiplett untertauchen, oder durch Teile des A_2B_2-Systems des p-substituierten Benzoylrestes überlagert werden. Das Quartett des Protons in 5-Stellung ist, wie bereits unter 1.9.2. geschildert, durch die Nähe der Benzoylgruppe entschirmt und dadurch nach niederem Feld verschoben. Seine Phosphor-Kopplungskonstante beträgt 18 Hz, die des p-Methoxy-Derivats 31 17 Hz. Die Kopplung zwischen Hm und Hm' beträgt 2 Hz. Das andere Quartett wird nur teilweise beobachtet.

5.6. Carbonylschwingungsbanden und Phosphoryl-Frequenzen in der Reihe der p-substituierten Benzoyl- λ^5-phosphacyclohexadienen-(2.4) 29-33.

Für Phenylketone werden die IR-Absorptionen der C=O-Gruppe um 1690 cm^{-1} erwartet. Ist die Carbonylgruppe an einer zusätzlichen β-γ Doppelbindung, so sinkt die Absorptionsfrequenz auf 1665 cm^{-1} . Besonders die Frequenzen aromatischer Ketone werden durch I, M sterische Effekte empfindlich beeinflusst. Dementsprechend ist die Carbonyl-Bande nach niederen Wellenzahlen verschoben.
Für Phosphinsäureester wird eine P=O Valenzschwingung um 1240 cm^{-1} erwartet[15]. Sie wird im Falle der λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4) bestätigt (Tabelle XII).

Tabelle XII:

Carbonyl und Phosphoryl-Valenzschwingungen der 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-substituierten-benzoyl)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexadiene-(2.4).

Substituent	(C=O) cm^{-1}	(P=O) cm^{-1}
H	1670	1227
CH_3	1665	1230
OCH_3	1665	1245
Cl	1670	1230
NO_2	1675	1240

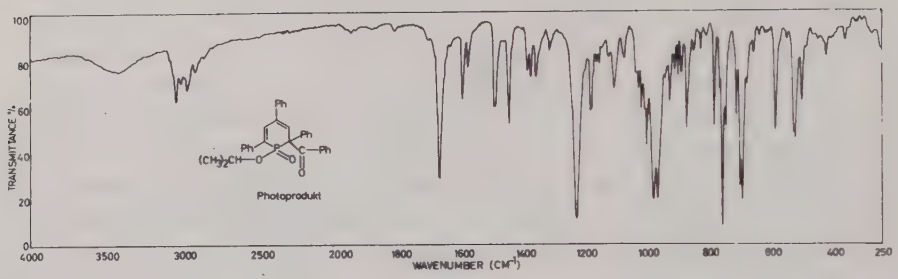


Abb.35: IR-Spektrum des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-benzoyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadiens-(2.4) (29) in KBr.

5.7. UV/Vis-spektroskopische Strukturuntersuchung.

Auch die UV/Vis-Spektren der Verbindungen 29 - 33 lassen mit der längstwelligen mittelstarken Absorption das λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4)system erkennen, wie wir sie bei den Verbindungen 8 und 11 beobachtet haben.

In den Abb. 14 und 36 sind zwei Beispiele dieser Spektren gezeigt und in Tabelle XIII werden die einzelnen Werte aufgeführt. Die Uebereinstimmung in Lage und Grösse der Absorption dokumentiert das Vorliegen eines gleichen Grundgerüstes.

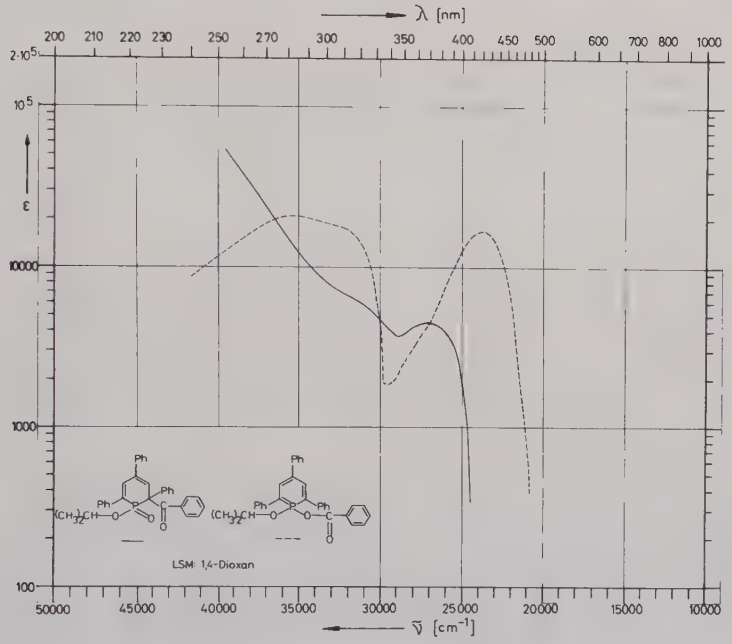


Abb.36: UV/Vis-Spektrum des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-benzoyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (29) und des entsprechenden λ^5-Phosphorins 23 in 1.4-Dioxan.

Tabelle XIII:

UV/Vis-Daten von 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-substituierten-benzoyl)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadienen-(2.4) in 1.4-Dioxan.

Verbindung	Substituent	λ_{max} (nm)	$E \cdot 10^{-3}$
29	H	370	4.54
30	CH_3	369	3.50
31	OCH_3	366	5.74
32	Cl	373	4.53
33	NO_2	381	3.80

5.8. Massenspektrometrie.

Alle fünf Massenspektren geben die Molekülionenpeaks und bestätigen damit die Molekulargewichte und die Summenformeln. Die Intensität des Molekularpeaks ist bedeutend schwächer als die der entsprechenden λ^5-Phosphorine, was mit der geringeren Flüchtigkeit der Phosphinsäureester zusammenhängen dürfte.

Sie zeigen alle das gleiche Zerfallsmuster und beweisen damit das gemeinsame Grundgerüst. Am Beispiel des Massenspektrums von Verbindung 29 (Abb.37) werden die Aussagen dieser Untersuchungen über die Struktur im einzelnen aufgeführt.

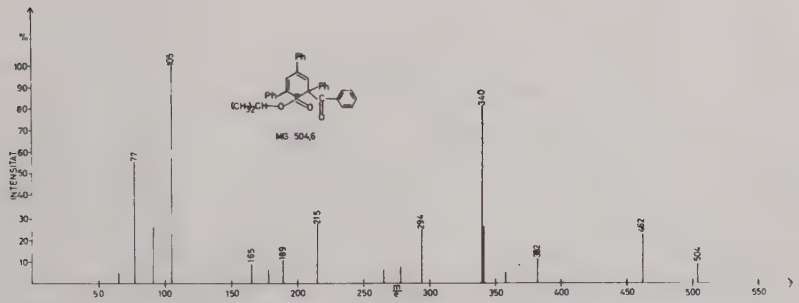


Abb.37: Massenspektrum des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-benzoyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (29).

Den Molekülionenpeak finden wir bei 504 m/e entsprechend dem Molekulargewicht von 504.6. Die Spaltung von Isopropylen (42 Masseneinheiten) führt in eine McLafferty-Umlagerung zum Massenpeak 462 m/e. Der Peak bei 382 ist durch Abspaltung von 122 Masseneinheiten entstanden, vermutlich durch thermische Umlagerung in das entsprechende λ^5-Phosphorin und folgende Abspaltung eines Benzoyloxyfragments. Dieser Befund steht im Einklang mit der schon beschriebenen thermischen Rückumlagerung der λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4). Der Massenpeak bei 340 m/e ist typisch für diese Verbindungen. Mit dem bekannten Peak von 294 m/e wird der Phosphor abgespalten, diese Fragmentierung wird vom Massenpeak bei 215 m/e bestätigt. Der Massenpeak von 105 m/e beweist mit 100% Intensität das stabile Benzoylkationbruchstück.

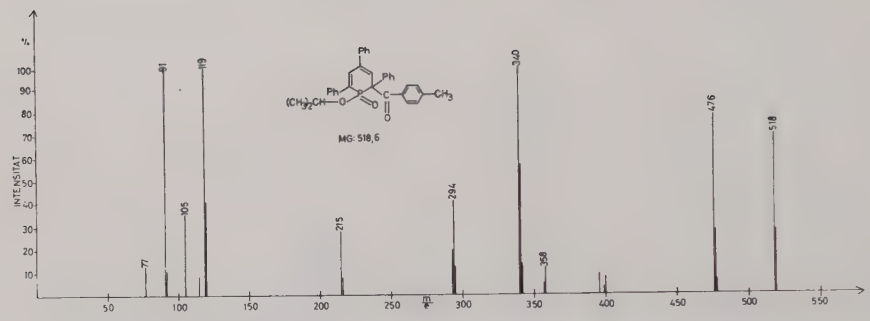


Abb.38: Massenspektrum des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-methylbenzoyl)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phospha-cyclohexadien-(2.4) (30).

6. Die photochemische Umlagerung von 1.1-Dibenzoyloxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (21).

Ueberlässt man kristalline Proben des λ^5-Phosphorins 21 in verschlossenen Proberöhrchen der Einwirkung von Tageslicht, so beobachtet man die Entfärbung der gelben Verbindung innerhalb einer Woche.

Durch Bestrahlen einer sauerstoffreien Lösung von 21 in 1.4-Dioxan wurde die Reaktion spektralphotometrisch verfolgt. Es wird monochromatisches Licht von 465 nm Wellenlänge angewendet.

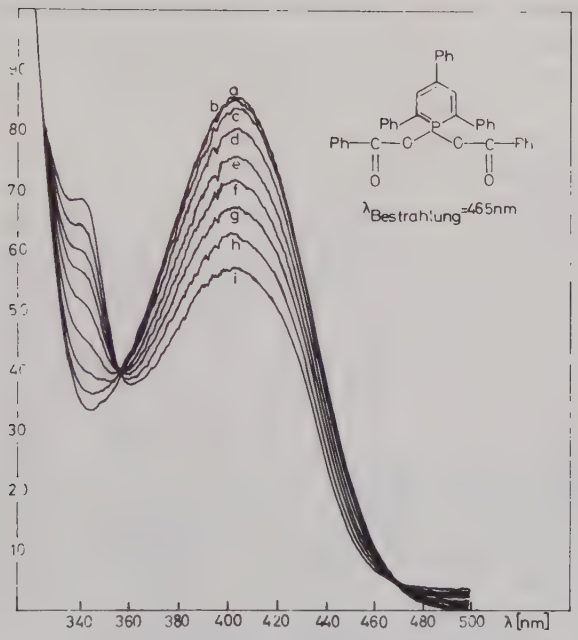
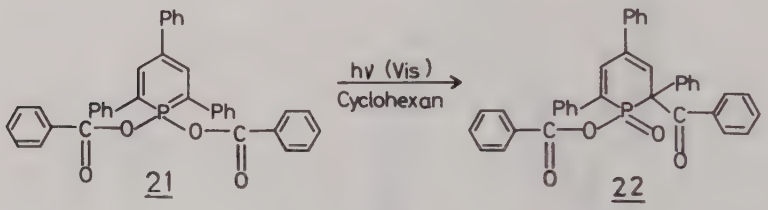


Abb.39: UV/Vis-spektroskopische Reaktionsverfolgung bei der Bestrahlung von 1,1-Dibenzoyloxy-2,4,6-triphenyl-λ^5-phosphorin (21). Bestrahlungszeiten in sec: a) 0, b) 10, c) 35, d) 75, e) 135, f) 195, g) 255, h) 345, i) 465.

Dieses Experiment mit reinem isosbestischen Punkt weist auf eine saubere Reaktion hin.

Zunächst habe ich versucht, diese Ergebnisse präparativ auszuwerten. Leider bestand keine Möglichkeit, monochromatisches Licht von 465 nm ausreichender Intensität für präparative Masstäbe zu verwenden. Ich habe daher mit einer Wolfram-Lampe in absolutem sauerstoffreiem Cyclo-

hexan bei 16-20°C bestrahlt. Dabei wurde die anfangs gelbe Lösung stark grün. Das Experiment wurde unterbrochen und nach Aufarbeiten, eine blassgelbe kristalline Verbindung vom Schmelzpunkt 198-199°C (Ausgangsphosphorin Fp.: 128-130°C) in 28% Ausbeute isoliert.



Das Ergebniss zeigt, dass nur die Reaktion mit Licht von 465 nm einheitlich verläuft. Das Licht der Wolfram-Lampe enthält auch kurzwelliges Licht, wodurch weitere, wahrscheinlich Folgereaktionen eintreten, die die Ausbeute herabsetzen.

6.1. ^{1}H-NMR-spektroskopischer Strukturnachweis.

Es wird das für λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4) typische Spektrum mit den 1H-Quadrupletts rechts von dem Phenylprotonenmultiplett erhalten. Wie bei anderen λ^5-Phosphacyclohexadienen, z.B. dem 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-benzoyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (29) taucht ein Teil des bei tiefem Feld liegenden Quadrupletts im Phenylprotonenmultiplett unter. Auch das Fehlen der typischen meta-Protonen des intakten Phosphorinsystems mit der PH-Kopplung von 44 Hz ist ein Indiz für die Veränderung der Ringstruktur.

6.2. IR-spektroskopische Strukturuntersuchung.

In Abb.40 sind die IR-Spektren des Ausgangsphosphorins 21 und dessen Photoprodukt 22 wiedergegeben.

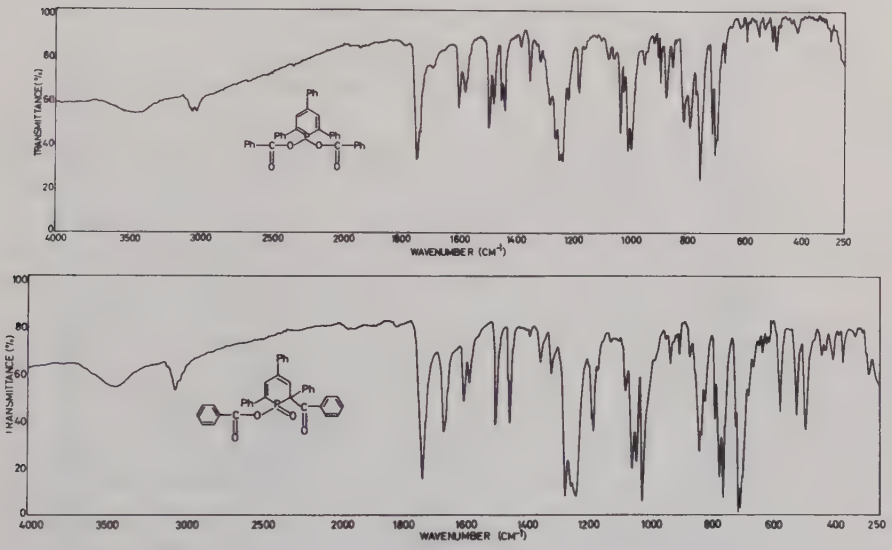


Abb.40: IR-Spektren des 1.1-Dibenzoyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorins (21)und des 1-Benzoyloxy-1r-oxo-6-cis-benzoyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadiens-(2.4) (22) in KBr.

Die Verbindung 22 zeigt zwei Carbonylbanden, eine typische Esterbande bei 1730 cm^{-1} und eine weitere bei 1660 cm^{-1}, wie man es für Arylketone erwartet (Vgl.5.6). Das Ausgangsphosphorin 21 dagegen zeigt nur eine C=O-Absorption bei 1740 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1730 cm^{-1}. Auch die starke Phosphoryl-Bande tritt jetzt auf. Sie beweisen damit eindeutig das Vorliegen des durch Umlagerung von 21 entstandenen λ^5-Phosphacyclohexadiens-(2.4) 22 mit einer neuen Carbonylfunktion.

6.3. UV/Vis-spektroskopische Untersuchung.

Das UV/Vis-Spektrum zeigt die uns schon von anderen λ^5-Phosphacyclohexadienen-(2.4) bekannte längstwellige mittelstarke Absorption bei 371 nm (1.4-Dioxan).

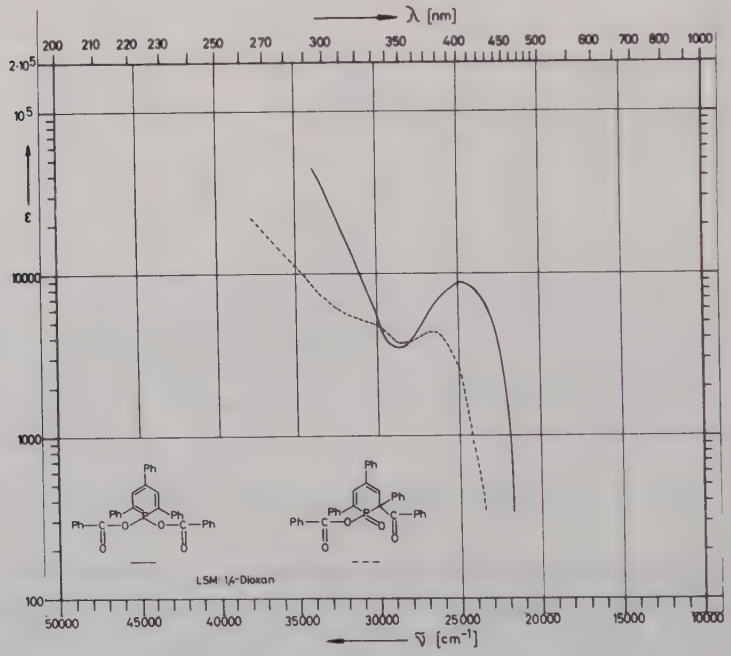


Abb. 41: UV/Vis-Spektren des Ausgangsphosphorins 21 und des Photoprodukts 1-Benzoyloxy-1r-oxo-6-cis-benzoyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadiens-(2.4) (22).

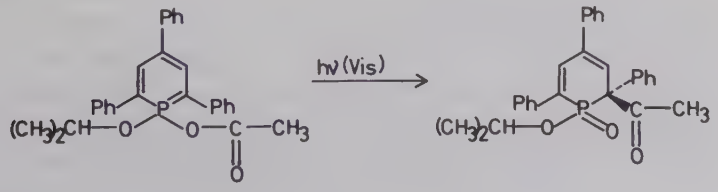
6.4. Massenspektrometrie

Das Massenspektrum bestätigt mit dem Molekülionenpeak bei 566 m/e das Molekulargewicht und die elementaranalytisch bestimmte Summenformel von Verbindung 22 .

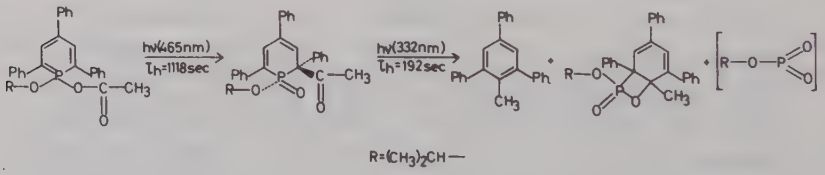
Das Zerfallsmuster gleicht anderen λ^5-Phosphacyclohexadienen-(2.4). Es findet Spaltung beider exocyclischer Gruppen zum Massenpeak 340 m/e statt. Andererseits belegt der Massenpeak bei 324 m/e die beim 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-benzoyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (29)beobachtete Rückumlagerung in das λ^5-Phosphorinsystem. Die übrigen Peaks stehen mit der sonst gesicherten Struktur im Einklang.

7. Photochemie des 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorins (6) und des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadiens-(2.4) (8)

Analog der thermischen unkatalysierten Acyl-Wanderung (Vgl. 1.2.) erwartete ich auch eine Licht katalysierte Umlagerung des λ^5-Phosphorins 6 in das entsprechende λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4) 8, was sich bei den 1-Isopropoxy-1-(p-substituierten benzoyloxy)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorinen 21, 23, 24, 25, 27 und 28 präparativ bestätigen liess.
UV/Vis-spektroskopische kinetische Untersuchungen (Vgl. 8.3.) zeigen, dass sich das λ^5-Phosphorin 6 bei Bestrahlung mit Licht von 465 nm mit einer Halbwertzeit von 1118 sec umsetzt. Das Aussehen der diskontinuierlich aufgenommenen Spektren veranlasst mich, eine der thermischen Acyl-Wanderung analoge photochemische Umlagerung zu formulieren.
Sie kann aber durch Bestrahlung mit dem Licht der Wolfram-Lampe wegen Folgereaktionen präparativ nicht bestätigt werden.



Es wurden deshalb ausgehend von 8 dessen Folgereaktionen untersucht. Analytische Untersuchungen zeigten, dass bei der Bestrahlung von sauerstoffreien Lösungen des thermisch dargestellten 1-Isopropoxy-1r-oxo-cis-6-acetyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadiens-(2.4) (8)mit Licht von 465 nm kein Umsatz eintritt.
Auch die Frage nach einer vom 1-Acetyl-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (6) sensibilisierten Reaktion von λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4) (8) mit Licht von 465 nm und 437 nm wurde experimentell durch analytische Experimente an einer Lösung von 10 Teilen λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4) 8 und 1 Teil des λ^5-Phosphorins 6 in Cyclohexan geprüft. Hierbei wird lediglich die Abnahme der Konzentration des λ^5-Phosphorins 6 und die entsprechende Zunahme um genau 1/10 der Konzentration des λ^5-Phosphacyclohexadiens (2.4) 8 beobachtet. Damit ist erstens ein Hinweis erbracht, dass tatsächlich das λ^5-Phosphorin 6 durch Bestrahlung mit der geeigneten Wellenlänge in die Verbindung 8 umgelagert wird, und zweitens, dass das λ^5-Phosphorin 6 die Folgereaktionen nicht sensibilisiert.



Bestrahlt man jedoch Lösungen des λ^5-Phosphacyclohexadiens-(2.4) 8 bei 332 nm in Cyclohexan, so nimmt dessen Konzentration ab (Abb. 42). Die kinetische Auswertung ergibt eine Halbwertzeit von 192 sec . Dieses Experiment macht jetzt verständlich, warum man durch präparative Versuche mit dem Licht der Wolfram-Lampe kein λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4) 8 aus dem λ^5-Phosphorin 6 erhalten konnte: mit der im weissen Licht der Wolfram-Lampe vorhandenen Strahlung bis 300 nm setzt sich das λ^5-Phosphacyclo-

hexadien-(2,4) 8 schneller um als es gebildet wird (Vgl. Tabelle XVI und XVII).

Man erhält bei der Bestrahlung des λ^3-Phosphorins 6 2.4.6-Triphenyltoluol (14) in 17.3% Ausbeute, 1.3.5-Triphenyl-6-methyl-8-isopropoxy-8-oxo-7-oxa-8-phosphabicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4) (15)in 54% Ausbeute und Phosphorsäureisopropylester (12) wie im Reaktionsschema gezeigt wird. Die einzelnen Photoprodukte werden im folgenden beschrieben.

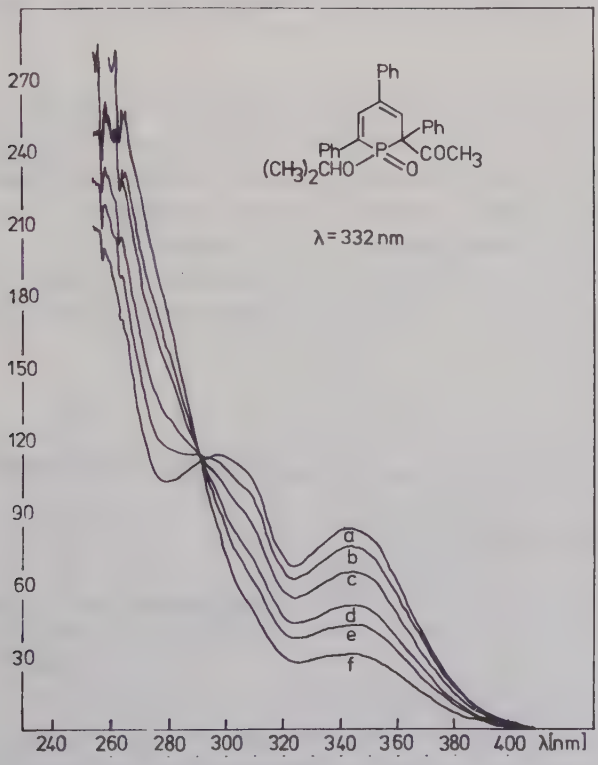
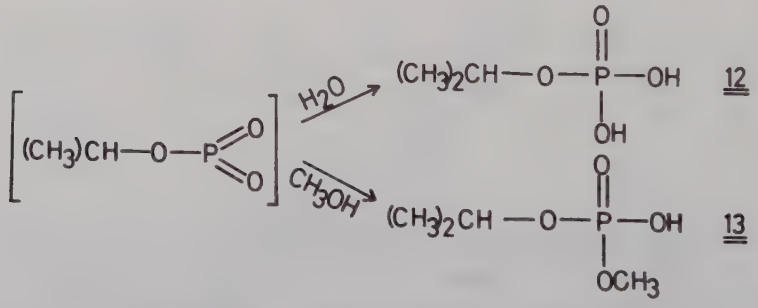


Abb.:42 Bestrahlung der Verbindung 8 mit Licht von 332 nm in Cyclohexan bei Zimmertemperatur. Zeiten in sec : a=0, b=120, c=210, d=270, e=330, f=420.

Zunächst untersuchte ich das photochemische Verhalten des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadiens-(2.4) (8) präparativ. Ich konnte 2.4.6-Triphenyltoluol (14) in 26% Ausbeute und 1.3.5.-Triphenyl-6-methyl-8-isopropoxy-8-oxo-7-oxa-8-phosphabicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4) (15) in 60.5% Ausbeute isolieren, und identifizieren. Der Isopropylester 12 der Phosphorsäure wurde durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

7.1. Identifizierung und Strukturbeweise der Photoprodukte 12-15.

Meine Annahme besteht darin, dass zur Bildung des Triphenyltoluols 14 der Phosphor chelotrop in Form des hypothetischen Anhydrids $(CH_3)_2CH\text{-}O\text{-}PO_2$ gespalten wird. Tatsächlich gelang es, aus der bestrahlten Cyclohexanlösung mit Wasser Phosphorsäureisopropylester (12) auszuschütteln. Führt man die Reaktion in Gegenwart der zweifachen molaren Menge Methanol durch so wird der gemischte Phosphorsäureester 13 erhalten.



Ich konnte beide Ester durch Extraktion mit Wasser isolieren und anschliessend ^{1}H-NMR-spektroskopisch identifizieren:

^{1}H-NMR von 12 (D_2O, TMS äusserer Standard): δ = 1.20 ppm (6H, d, J_{H-H} = 6 Hz) Methylgruppen des Isopropoxyrestes.

4.5 ppm (1H, m, J_{H-H} = 6 Hz, J_{P-H} = 8 Hz) CH Teil der Isopropoxygruppe, 4.8 ppm (s) in reinem D_2O, 5.8 ppm (s) in D_2O/F_3CCOOH die OH-Protonen.

^{1}H-NMR von 13 (D_2O/F_3CCOOH, TMS äusserer Standard) δ = 1.22 (6H, d, J_{H-H} = 6 Hz) Methylgruppen des Isopropoxyrestes, 3.60 ppm (3H, d, J_{P-H} = 11 Hz) Methoxygruppe, 4.5 ppm (1H, m, J_{H-H} = 6 Hz, J_{P-H} = 8 Hz) CH-Teil der Isopropoxygruppe, 5.8 ppm (s) der OH-Proton.

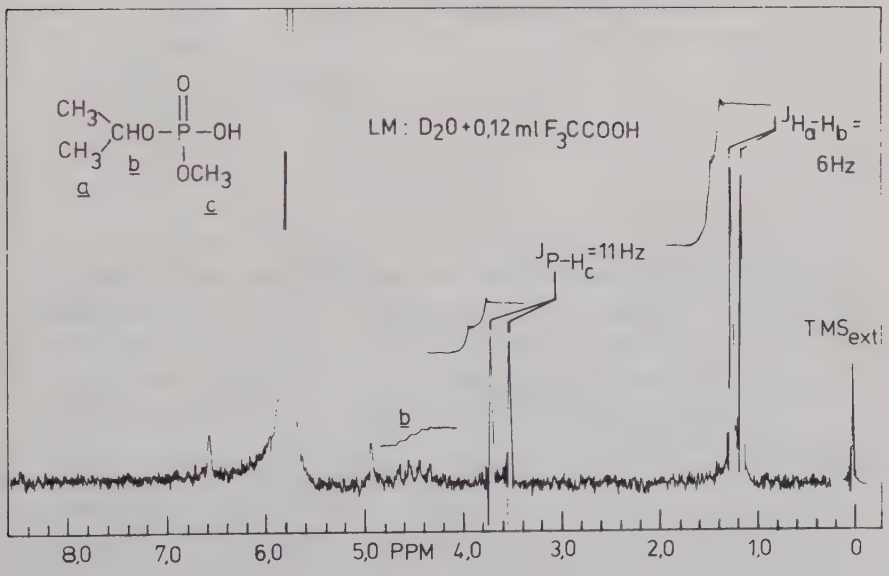
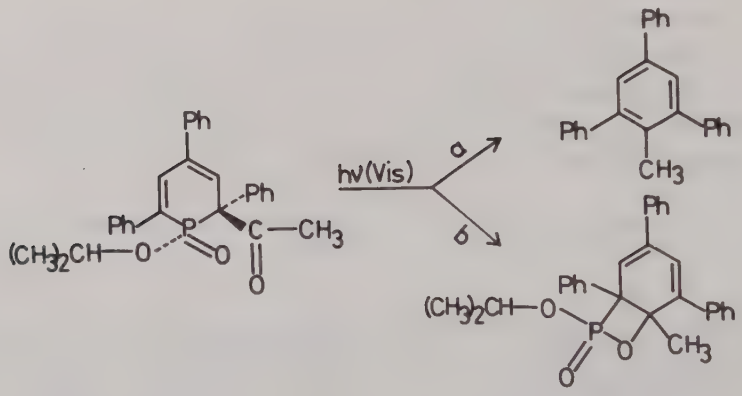


Abb.43: ^{1}H-NMR-Spektrum des Phosphorsäure-isopropyl-methyl-ester (13) in D_2O/F_3CCOOH.

Versucht man den Bicyclus 15 unter den gleichen Reaktionsbedingungen in 2.4.6-Triphenyltoluol zu überführen, erhält man auch nach einer Bestrahlung von 24 h die Verbindung 15 unverändert zurück, wie man an Hand der spektroskopischen Daten nachweisen kann. Das bedeutet, dass durch Bestrahlen

mit dem Licht der Wolfram-Lampe 8 zwei Parallelreaktionen eingeht.



Den Reaktionsweg a der zum 2.4.6-Triphenyltoluol führt, kann man nach Woodward und Hoffmann[50] eine chelotrope Reaktion nennen. Formal haben wir hier eine Fragmentierung von drei Bindungen. Nach der Regel der Orbital-Symmetrie ist die Deutung bei photochemischen Fragmentierungen unsicher, weil hier regelmässig die Uebertragung von Anregungsenergien auftritt.

Im Falle des Reaktionswegs b , der zum Bicyclus 15 führt, haben wir ein Umlagerungsprodukt des λ^5-Phosphacyclohexadiens-(2.4) 8 . Die interessante Verbindung könnte aus dem angeregten Zustand durch Bindungsbruch zwischen dem Phosphor und dem Kohlenstoffatom 2 oder 6 (beide Fälle führen zum selben aber spiegelbildisomeren Produkt, wie man an Hand von Modellen zeigen kann) sowie durch Bindungsbildung zwischen dem ehemaligen Carbonyl-C-Atom und dem Kohlenstoff in Stellung 2 zum cis-ankondensierten Sechsring[51], in einer Art Alkyl-Wanderung am Carbonyl-Kohlenstoff, wie Padwa und Mitarbeiter[52] bei der Ringerweiterung auf photochemischem Wege beim 1-t-Butyl-2-butyl-2-phenyl-3-benzoyl-azetidin gefunden haben. Die Identität der Verbindung 14 geht

aus den analytischen Daten und aus den üblichen spektroskopischen Untersuchungen hervor (das ^{1}H-NMR-Spektrum ist in Abb.44 wiedergegeben).

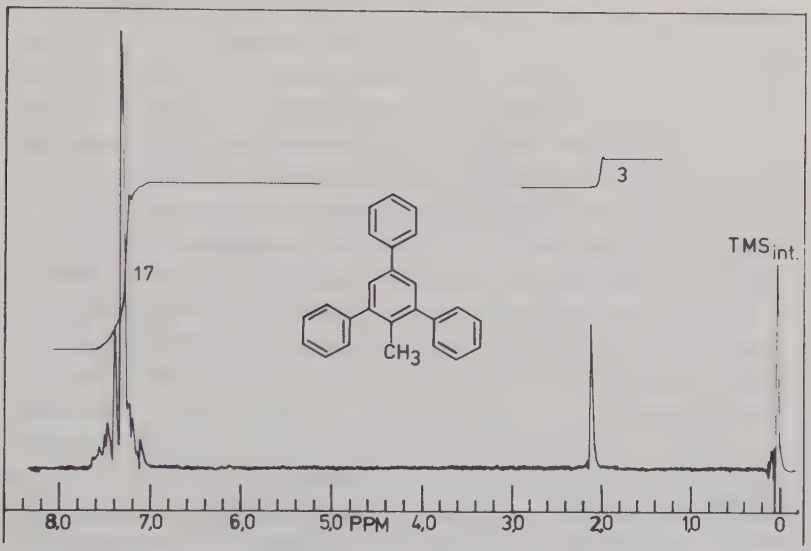
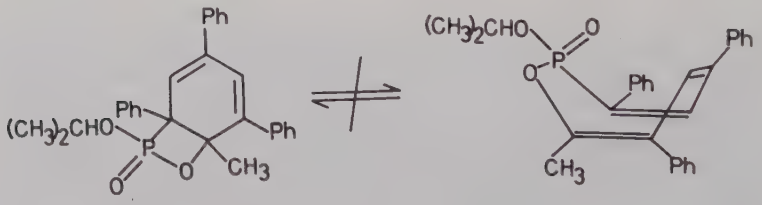


Abb.44: ^{1}H-NMR-Spektrum des Photoproduktes 14 in d_6-Benzol.

Ein Vergleich mit einer authentischen Probe 2.4.6-Triphenyltoluol, dargestellt nach M.Saure[53] bestätigt die Struktur. Die Struktur des Bicyclus 15 wurde aus den analytischen und spektroskopischen Daten abgeleitet. Die C, H-Analyse zeigt, daß 15 ein Isomer von 8 sein muß.Mittels der hochauflösenden Massenspektroskopie (Auflösung 10000) wurde für den Molekülionenpeak die am besten hierzu passende Summenformel mit dem Rechner Varian Spectrosystem 100 zu $C_{28}H_{27}O_3P$ ermittelt, diese ist identisch mit der durch die üblichen Methoden für 15 gefundene Summenformel. Der massenspektroskopische Zerfallspeak (Abb.45) bei 320 m/e (100%), entsprechend der Masse des Triphenyltoluols, spricht für die durch weitere Untersuchungen gefestigte Strukturzuordnung. Das Auftreten dieses Peaks mit der Intensität 100 % bedeutet,

dass die Struktur des Triphenyltoluols 14 in dem Bicyclus 15 vorgebildet sein muss. Es ist kennzeichnend, dass beim Massenspektrum der Ausgangsverbindung 8 kein Peak bei 320 m/e beobachtet wird, und dass der Molekülpeak von 8 nur 3% des Basepeaks bei 358 m/e ist. Die Verbindung 15 ist mit einem Molekülpeak von 19% des Basepeaks bei 320 m/e unter der massenspektroskopischen Bedingung viel stabiler. Ausserdem findet man in beiden Massenspektren die Peaks bei 400 m/e und 358 m/e, die durch Spaltung von Propylen bzw. Keten durch McLafferty Umlagerungen entstanden sind. Bezeichnend für den strukturellen Unterschied ist die jeweilige Intensität des Peaks bei 294 m/e. Bei Verbindung 8 beträgt sie nur rund 13% des Basepeaks, während sie bei Verbindung 15 rund 71% des entsprechenden Basepeaks ausmacht. Dieser Befund spricht auch gegen ein mögliches Valenzisomeres von 15 mit einer Cyclooctatrien analogen Struktur, da dieses Fragment bei vielen Phosphorinen und λ^5-Phosphacyclohexadienen anzutreffen ist, und nach W. Städe[24] dem 1.2.4-Triphenylcyclopentadienkationradikal zukommt. Dieser sollte aus dem Bicyclus 15 besonders leicht entstehen, nicht aber aus einem "Cyclooctatrien"Derivat.



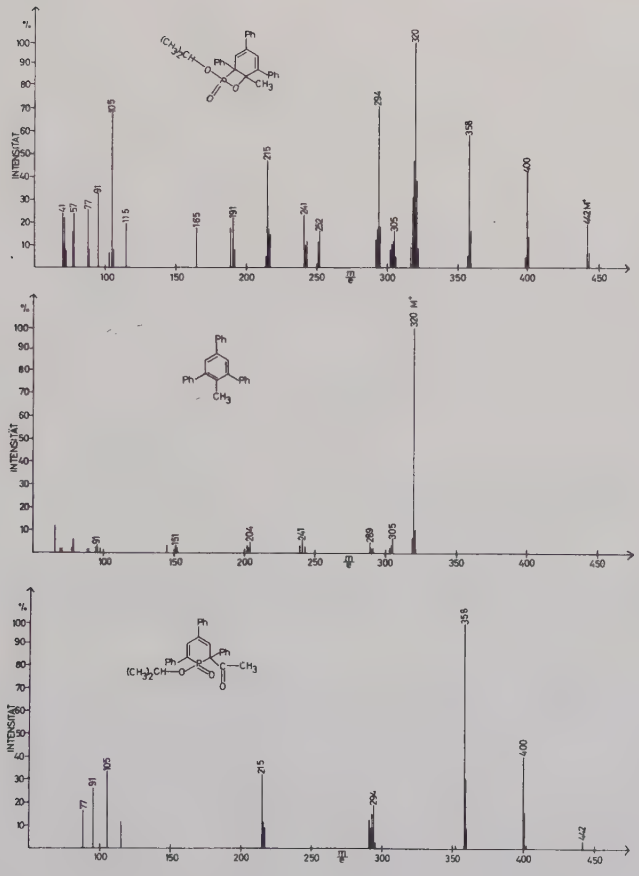


Abb. 45: Massenspektren der Verbindungen 15, 14 und 8.

Dass Verbindung 15 mit 8 isomer ist, kann man auch durch Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren erkennen. Während bei der Ausgangsverbindung die Methylprotonen am Acetylrest ein für die Acetylgruppe typisches Signal bei 2.32 ppm geben, ist das Signal für diese Protonen des Bicyclus 15 bei 1.38 ppm zu beobachten. Es muss also eine Aenderung der

Hybridisierung der Acetylgruppe stattgefunden haben. Ein Vergleich mit dem Spektrum von 1-Methyl-3-acetyl-4-isopropyl-cyclohexanol[54], bei dem beide Methylprotonensorten auftreten, stützt diese Annahme. Die olefinischen Protonen zeigen ebenfalls ein verändertes Signal. Während im Spektrum des λ^5-Phosphacyclohexadiens-(2.4) (8) beide Protonen in Stellung 3 und 5 mit dem Phosphor koppeln (J_{P-H3}= 36 Hz, J_{P-H5}= 20 Hz), ist im Bicyclus 15 nur eines der olefinischen Protonensignale vom Phosphor in einem Dublett mit J_{P-H2}= 39 Hz gespalten. Aehnlich hohe, sich über Sigmabindungen auswirkende Kopplungen zwischen Phosphor und β-Wasserstoffatomen finden auch T.H. Sidall und C.A. Prohaska[55]. Eine Allyl-Kopplung zwischen den olefinischen 2 und 4 Protonen wird wegen der Konformation entweder verschwinden oder sehr klein sein. Ihr Fehlen ist eine Folge der Ringverzerrung und der damit verbundenen Vergrösserung des Winkels zwischen den Ebenen der zwei Doppelbindungen[84].

^{13}C-NMR-spektroskopische Strukturuntersuchung des Bicyclus 15 .

Eine weitere Stütze für die angenommene Struktur 15 des Photoprodukts von 8 liefert das ^{13}C-NMR-Spektrum. Die Struktur eines acetylierten λ^5-Phosphacyclohexadiens scheidet aus, da das typische Signal für Carbonylkohlenstoffatome bei niedrigem Feld fehlt. Die Struktur des Bicyclus 15 lässt zwei mit dem Phosphor koppelnde tertiäre Kohlenstoffatome erwarten. Dagegen enthält 8 nur 1 tertiäres Kohlenstoffatom und die Cyclooctatrienstruktur keins. Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt eindeutig zwei tertiäre C-Atome bei 132 und 108 ppm. Mit der erwarteten Phosphor-Kohlenstoff Kopplungskonstanten[56], wie sie in Tabelle XIV aufgeführt sind.

Tabelle XIV:

^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen+ und ^{31}P-^{13}C-Kopplungskonstanten des Photoproduktes 15 .

C-Atom-	Typ	δ (ppm)	$J_{^{13}C-^{31}P}$ (Hz)
C1	sp^3, tert.	132	12
C2	sp^2	68	12
C3++	sp^2	60	--
C4++	sp^2	56	--
C5++	sp^2	64	--
C6	sp^3, tert.	108	9
Ca	sp^3, sec.	121	6
Cb, Cc	sp^3, prim.	160-161	--

+) (ppm) bezogen auf CS_2 , Lösungsmittel $CDCl_3$.
++) Versuchsweise Zuordnung.

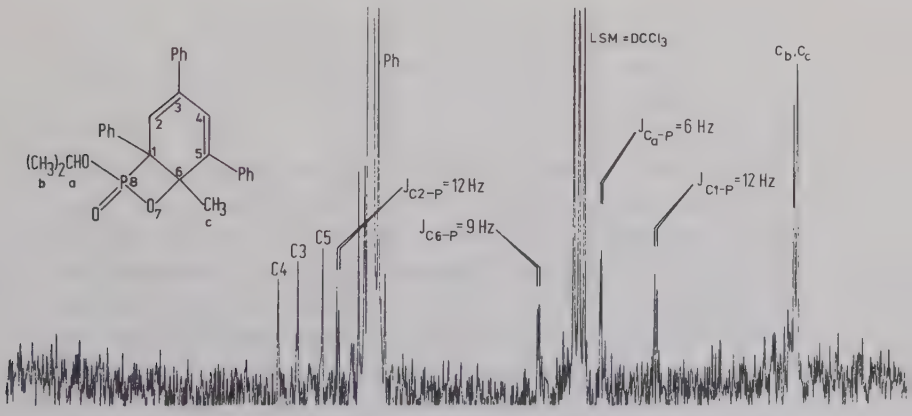


Abb.46: ^{13}C-NMR-Spektrum des 1.3.5-Triphenyl-6-methyl-8-isopropoxy-8-oxo-7-oxa-8-phospha-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4) (15) in $CDCl_3$.

IR- und UV/Vis-spektroskopische Strukturuntersuchungen.

Das Infrarot-Spektrum der Verbindung 15 zeigt nicht mehr die für 8 zu erwartende Carbonylbande bei 1695 cm^{-1}. Die konjugierten C=C-Doppelbindungen ergeben die Valenzschwingung bei 1600 cm^{-1} wie man sie für konjugierte Diene erwartet[57]. Die P=O Valenzschwingung verschiebt sich bis 1252 cm^{-1} in den Bereich der Phosphorsäureester[15]. Beim λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4) 8 liegt diese dagegen im Bereich der Phosphinsäureester. Damit stützen auch diese Ergebnisse die Struktur der Verbindung 15 .

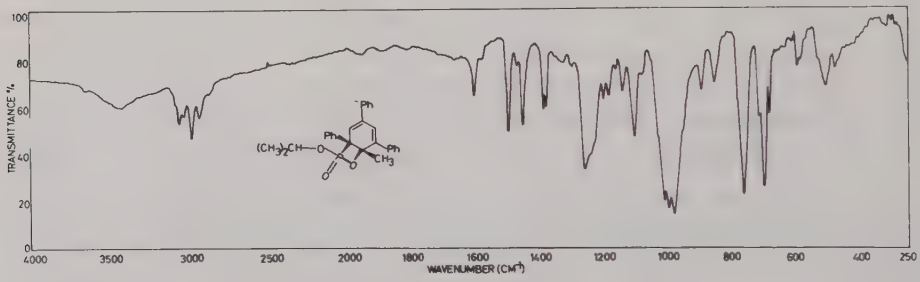


Abb.47: IR-Spektrum des 1.3.5-Triphenyl-6-methyl-8-isopropoxy-8-oxo-7-oxa-8-phospha-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4) (15)in KBr.

Auch das UV/Vis-Spektrum des Photoproduktes 15 belegt die vorgeschlagene Struktur. Die Verbindung zeigt eine starke Absorption bei 268 nm mit einer leichten Schulter bei 258 nm. Der Extinktionskoeffizient in Aethanol als Lösungsmittel beträgt 19700 l/mol·cm. Das zu 15 analoge Cyclohexadien (1.3) absorbiert in Aethanol bei 258-260 nm mit einem Extinktionskoeffizient von 10000 l/mol·cm[58]. Das λ^5 Phosphacyclohexadien -(2.4) 8 dagegen besitzt in Dioxan bereits bei 343 nm ein Maximum (E=6400) und ein zweites bei 290 nm (E= 8800 l/mol·cm). Schon durch Vergleich der UV/Vis-Spektren dieser Verbindungen kann man

mit Sicherheit entscheiden, dass im Photoprodukt 15, kein Phosphacyclohexadien-(2.4)-System mehr vorliegen kann. Auch ein mögliches λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.5) scheidet aus, denn wie bereits beschrieben, zeigen diese Verbindungen eine Absorption bei 290 nm.

^{31}-P-NMR-spektroskopische Strukturuntersuchungen.

Das nicht entkoppelte ^{31}-P-NMR-Spektrum (Abb.48) des Photoproduktes 15 zeigt ein Quartett mit zwei verschiedenen P-H-Kopplungskonstanten von 39-40 Hz und von 9 Hz. Dieser Befund steht ebenfalls mit der vorgeschlagenen Struktur des Bicyclus 15, bei dem der Phosphor nur mit zwei Wasserstoffatomen koppeln kann und zwar mit dem β-Wasserstoff in Stellung 2,mit 39-40 Hz und mit dem Wasserstoff (CH-O-P) der Isopropoxygruppe mit 9 Hz, in Einklang. Ein H-unentkoppeltes ^{31}-P-NMR-Spektrum des λ^5-Phosphacyclohexadiens-(2.4) 8 zeigt die erwarteten 8 Linien, d.h. die weitere Aufspaltung des Quartetts durch den zweiten Wasserstoff in β-Stellung.

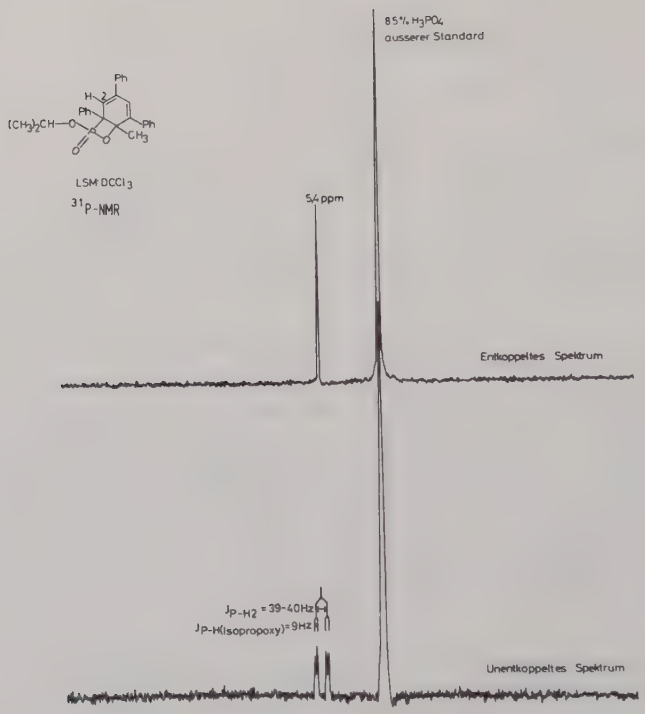


Abb.48: Protonen-entkoppeltes und unentkoppeltes ^{31}P-NMR-Spektrum des 1.3.5-Triphenyl-6-methyl-8-isopropoxy-8-oxo-7-oxa-8-phospha-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4) (15) in $CDCl_3$. 85 proz. H_3PO_4 äusserer Standard.

In Tabelle XV sind die ^{31}-P-chemischen Verschiebungen von verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen zusammengestellt. Bekanntlich sind die ^{31}P-chemischen Verschiebungen eine Funktion der magnetischen Abschirmung durch die Substituenten[59]. Nimmt man in erster Näherung an, dass

die magnetische Abschirmung je formale P-O-Bindung angenähert die gleiche ist, so sollte man eine stetige Zunahme der ^{31}P-chemischen Verschiebung nach höherem Feld erwarten. Dies ist tatsächlich der Fall. Wenn man die Zahl der formalen P-O Bindung gegen die chemische Verschiebung aufträgt, erhält man eine Gerade. In wie weit dieser empirische Zusammenhang Allgemeingültigkeit besitzt, ist noch ungewiss. Die Prüfung dieser Frage könnte das Thema einer anderen Arbeit werden.

Tabelle XV:

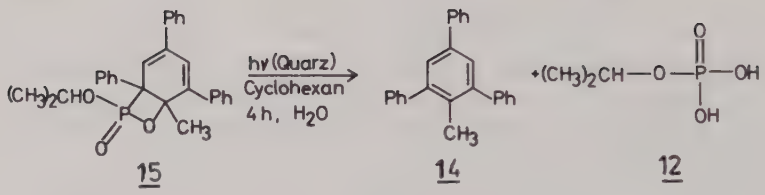
^{31}P-chemische Verschiebungen in ppm , 85 proz. H_3PO_4 äusserer Standard.

Verbindung	δ(ppm)+	Formale P-O-Bindungen
λ^5-Phosphorin 6	-53.0	2
λ^5-Phosphorin 7	-52.8	2
λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4) 8	-26.0	3
λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4) 11	-31.2	3
8-Phospha-bicyclo-octadien-(2.4)15	-5.4	4

+) 6 und 7 in C_6D_6, alle anderen in $CDCl_3$ als Lösungsmittel.

7.2. Die photochemische Cycloreversion des 1.3.5-Triphenyl-6-methyl-8-isopropoxy-8-oxo-7-oxa-8-phospha-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4) (15).

Bestrahlt man den Bicyclus 15 mit einem Hg-Hochdruckbrenner in sauerstoffreiem, absolutem Cyclohexan unter Reinstickstoff, erhält man nach 4 h 2.4.6-Triphenyltoluol (14) in 75% Ausbeute.



15 14 12

Diese Reaktion lässt sich als eine Cycloreversion[60] ($\sigma 2_s + \sigma 2_s$) auffassen und wird nach den Regeln der Erhaltung der Orbitalsymmetrie wahrscheinlich gemacht. Die vorstehende Reaktion ist eine weitere Bestätigung der vorgeschlagenen bicyclischen Struktur von Verbindung 15 . Das erhaltene 2.4.6-Triphenyltoluol ist NMR, MS, UV/Vis-spektroskopisch identisch mit dem auf anderem Weg hergestellten[53].

8.0. Kinetik der photochemischen Umlagerungen von λ^5-Phosphorinen.

Die photochemischen Umlagerungen der λ^5-Phosphorine 6, 7, 21 und 23 - 28 sowie des λ^5-Phosphacyclohexadiens-(2.4) 8 wurden in ihrer Kinetik untersucht.

8.1. Die chemisch aktiven Wellenlängen.

In Vorversuchen wurde der aktive Wellenlängenbereich ermittelt. Am Beispiel des 1-Acetoxy -1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorins (6) bestimmte ich den Umsatz in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

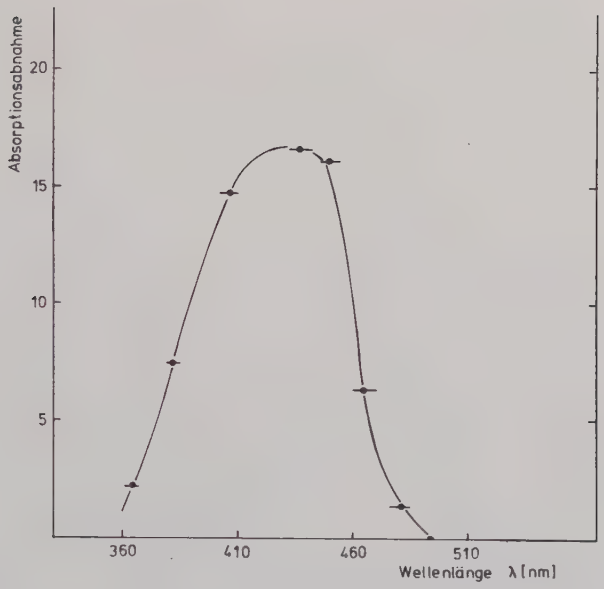


Abb.49: Reaktionsumsatz der photochemischen Umlagerung von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl-λ^5-phosphorin (6)in Abhängigkeit der Wellenlänge bei Zimmertemperatur in Cyclohexan.

Hierzu wurde auf gleiche Intensität der Strahlung in dem untersuchten Spektralbereich umgerechnet und eine vorbestimmte Bestrahlungszeit eingehalten. Hält man diese Faktoren konstant und verwendet Lösungen gleicher Anfangskonzentration so sind die gemessenen Reaktionsumsätze sinnvoll und vergleichbar. Gemessen wurde, wie im experimentellen Teil beschrieben, an einer optischen Bank unter Verwendung von Interferenzfiltern zur Erzeugung von monochromatischem Licht. Die Linienbreite beträgt 6 bis 12 nm. Wie in Abb. 49 zu sehen ist, stimmt das Maximum des Reaktionsumsatzes innerhalb der Linienbreite mit dem längstwelligen Absorptionsmaximum des λ^5-Phosphorins 6 über-

ein (in Cyclohexan, 420 nm). Wir wissen, dass bei Aufhebung des aromatischen Systems der λ^5-Phosphorine, etwa bei der thermischen Umlagerung in die λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4), die längstwellige Absorption verschwindet (Vgl.etwa Abb. 24). Wir nehmen daher an, dass die längstwellige Absorption dieser λ^5-Phosphorine einen $\pi \rightarrow \pi^*$ Uebergang des aromatischen Systems darstellt. Wie wir später bei der Lösungsmittelabhängigkeit der photochemischen Umlagerung des λ^5-Phosphorins 28 besprechen werden, stehen sowohl das Vorzeichen als auch die Steigung des Diagramms von log k gegen die Lösungsmittelpolarität E_T mit dem angenommenen $\pi \longrightarrow \pi^*$ Uebergang im Einklang. Im Gegensatz zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen ist die Energiedifferenz zwischen dem aromatischen Grund- und angeregten Zustand kleiner als die Energiedifferenz der $n \longrightarrow \pi^*$ Anregung. In Uebereinstimmung mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen besitzt die erste $\pi \longrightarrow \pi^*$ Absorption jedoch eine mehrfach grössere Intensität als die $n \longrightarrow \pi^*$ Uebergänge in aromatischen Carbonylverbindungen[61]. Für unsere Umlagerungen ist offensichtlich die Anregungsenergie des $\pi \longrightarrow \pi^*$ Uebergangs für die Einleitung der Reaktion verantwortlich.

8.2. Die Natur der Ausgangsphosphorine und der Photoprodukte. Stöchiometrie der Umlagerung.

Ich nehme an, das der primäre photochemische Prozess ausschliesslich die Umlagerung der λ^5-Phosphorine in die λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4) bewirkt. Die 96 proz. Ausbeute der Umlagerung von 1-Isopropoxy-1-(p-nitrobenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (28) bestätigt diese Annahme. Bei Verwendung von monochromatischem Licht bei den präparativen Versuchen sollten die Ausbeuten bei den anderen Derivaten des λ^5-Phosphacyclohexadiens-(2.4) ähnlich hoch sein wie bei 33.

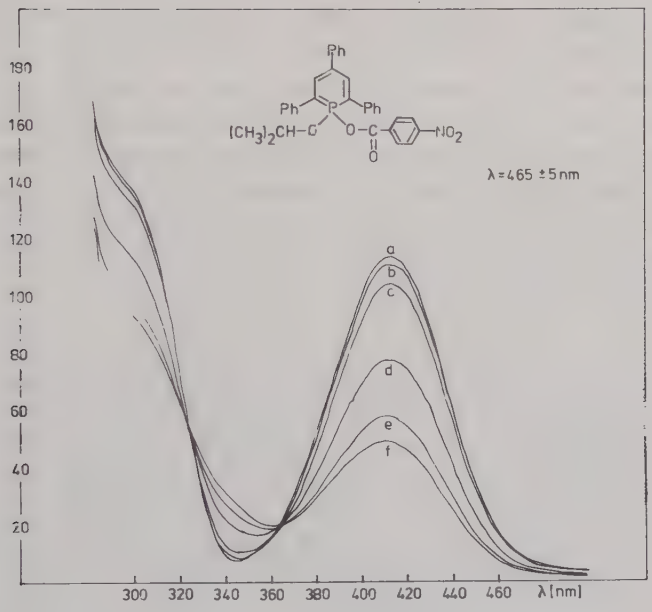


Abb.50: Verlauf der photochemischen Umlagerung von 1-Isopropoxy-1-(p-nitrobenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (28) in das λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4) 33 durch Bestrahlung in Cyclohexan bei Zimmertemperatur, Bestrahlungszeiten in sec : a) 0 , b) 20, c) 80, d) 380, e) 690, f) 810.

Solche Bedingungen liessen sich jedoch nur bei den kinetischen Experimenten erfüllen. Ich nehme an, dass bei der Bestrahlung im längstwelligen Ast der $\pi \longrightarrow \pi^*$ Anregung nur solche Prozesse eingeleitet werden, die ausschliesslich die Umlagerung ergeben. Dies sollte man an der Stabilität der isosbestischen Punkte bestätigt finden. Die Stöchiometrie der Reaktion bleibt solange die gleiche, wie die UV/Vis-photometrisch bestimmten isosbestischen Punkte

während der Reaktion unverändert bleiben. Diese müssen auch mit den isosbestischen Punkten, die sich durch Ueberlagerung der Spektren der reinen Verbindung ergeben[62], übereinstimmen.
Nach H.Mauser[63] geben die isosbestischen Punkte nur begrenzte Informationen über die Einheitlichkeit von chemischen Reaktionen. Man kann durch Extinktionsdifferenzen-Diagramme (ED-Diagrammen) zuverlässigere Aussagen erhalten, d.h. entweder die Einheitlichkeit der Reaktion bestätigen oder widerlegen.

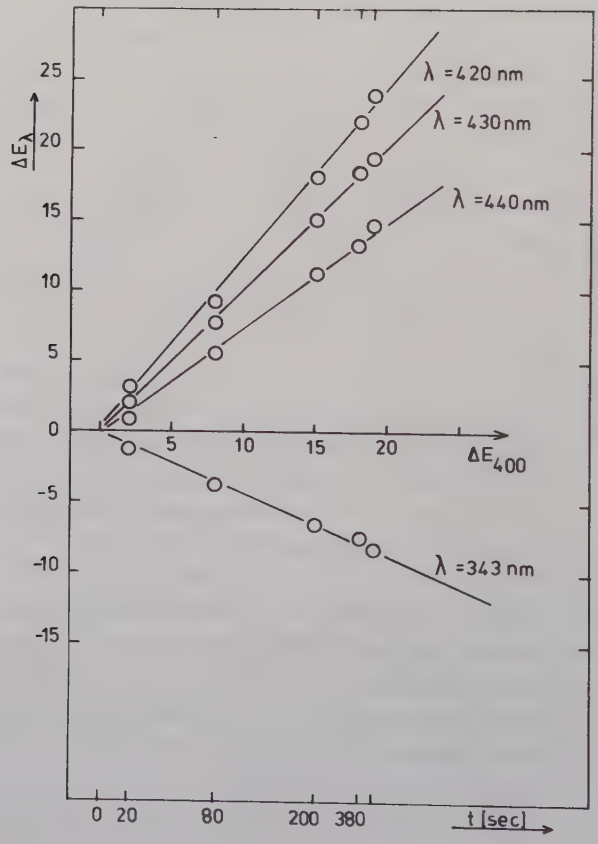


Abb.51: ED-Diagramm für die photochemische Umlagerung von 1-Isopropoxy-1-(p-nitrobenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (28) in Toluol beim Bestrahlen mit Licht von 465 nm.

Ein ED-Diagramm für die photochemische Umlagerung von 1-Isopropoxy-1-(p-nitrobenzoyloxy)-2,4,6-triphenyl- λ^5-phosphorin (28) ist in Abb 51 wiedergegeben. Wesentlich ist die Linearität des Diagrammes, denn lineare ED-Diagramme gehören zu spektroskopisch einheitlichen Photoreaktionen, bei denen ausser Edukt und Produkt keine anderen Reaktionsteilnehmer erfassbar sind.
Die kinetische Auswertung unserer Photoreaktionen erfolgte nur in sofern und solange diese Forderung erfüllt blieb.
Die Reaktionen erweisen sich als erster Ordnung (Vgl.Abb. 52), wobei wie üblich von der Photonenkonzentration abgesehen wird.

8.3. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung.

Durch Verfolgung der Abnahme der Konzentration der Ausgangsphosphorine in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit wurden die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung analog wie unter 3.4. berechnet. Sie sind mit den dazugehörigen Halbwertzeiten in Tabelle XVI zusammengestellt.

Tabelle XVI:

Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertzeiten der photochemischen Umlagerung der 1-Isopropoxy- λ^5- phosphorine 6 und 23-28 in Cyclohexan bei Bestrahlung mit der Wellenlänge 465 nm, bei Zimmertemp.

Verb.	1-Substituent	$k \cdot 10^{-5}$ sec^{-1}	τ_h sec
23	Benzoyloxy	587	118
24	p-Methylbenzoyloxy	547	127
25	p-Methoxybenzoyloxy	448	156
26	p-Methoxyphenoxy	407	170
27	p-Chlorbenzoyloxy	372	186
28	p-Nitrobenzoyloxy	97	716
6	Acetoxy	62	1118

Auch die Photoumlagerung des 1.1-Dibenzoyloxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorins (21) wurde gemessen (Abb.39). Die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung und die Halbwertzeit sind zusammen mit zwei weiteren Wertepaaren in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Tabelle XVII:

Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertzeiten weiterer photochemischer Umlagerungen in verschiedenen Lösungsmitteln und durch Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen bei Zimmertemperatur.

Verb.	Lösungsmittel	Bestrahlungs-Wellenlänge (nm)	$k \cdot 10^{-5}$ (sec^{-1})	τ_h (sec)
7	1.4.-Dioxan	437	164	423
8	Cyclohexan	332	349	192
21	1.4.-Dioxan	465	89	776

Durch Vergleich dieser Daten kann man leicht feststellen, dass der Einfluss der Substituenten auf die Reaktivität dieser Verbindungen gross ist. Dieser Einfluss wird sowohl durch Veränderung der Substituenten am wandernden Rest als auch der Substituenten am Phosphorinring bewirkt. In Abb. 52 ist die Darstellung erster Ordnung für die einzelnen Reaktionen wiedergegeben.

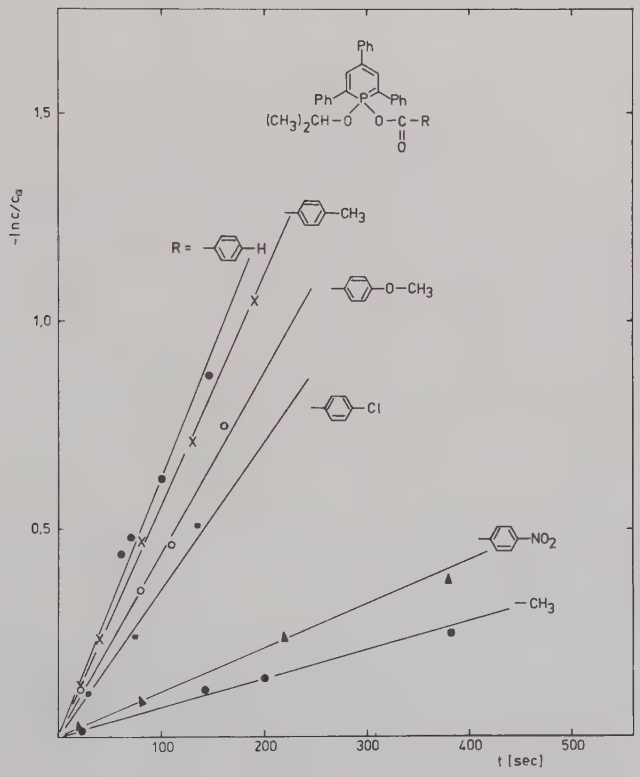


Abb.52: Kinetische Darstellung erster Ordnung für die photochemische Umlagerung der λ^5-Phosphorine 6 und 23-28 in Cyclohexan bei Zimmertemperatur. Bestrahlung mit Licht von 465 nm.

8.4. Lösungsmittelabhängigkeit der photochemischen Umlagerung von 1-Isopropoxy-1-(p-nitrobenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin (28)

Ich untersuchte die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der photochemischen Umlagerung des λ^5-Phosphorins 28 in 5 verschiedenen Lösungsmitteln. Hierbei ist zu beobachten, dass das λ^5-Phosphorin 28 keine Solvatochromie[64] zeigt. Das längstwellige Maximum liegt fast innerhalb der Fehlergrenze bei derselben Wellenlänge (Vgl. Tabelle XVIII); dasselbe gilt auch für alle anderen hier untersuchten λ^5-Phosphorine. Die Einheitlichkeit der Reaktion ist bereits bewiesen worden (8.3.), daher sind die Aussagen der Lösungsmittelabhängigkeit sinnvoll und gestatten Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus.

Tabelle XVIII:

Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der Umlagerung 28 → 33 bei Bestrahlung mit Licht von 465 nm .

LM	λ_{max}	E_T[64] (Kcal/mol)	$k \cdot 10^{-5}$ (sec^{-1})	k_{rel}
Cyclohexan	412 nm	31.2	97.0	3.7
Toluol	414 nm	33.9	107.0	4.1
1.4-Dioxan	415 nm	36.0	57.0	2.2
1.2-Dimethoxy-äthan	412 nm	38.2	64.0	2.5
Acetonitril	411 nm	46.0	26.0	1.0

Es ist relativ wenig über Lösungsmittelabhängigkeiten bei photochemischen Reaktionen bekannt. Sie verlaufen oft in

verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlich. Da dies jedoch bei unserer Reaktion nicht der Fall ist, können wir die folgenden Punkte entscheiden:

a) Ist der photochemische Uebergangszustand der Reaktion polarer Natur, sollte die Reaktion in Lösungsmitteln grösserer Polarität schneller verlaufen.

b) Ist der Uebergangszustand unpolarer Natur so sollte die Reaktion in polaren Lösungsmitteln unbeeinflusst bleiben oder langsamer verlaufen.

c) Die Steigung der Darstellung von log **k** gegen die Lösungsmittelpolarität E_T sollte in Grösse und Vorzeichen mit anderen elektronischen Anregungen gleicher Art übereinstimmen.

Im folgenden sei festgehalten (in der Diskussion werden wir im einzelnen hierauf eingehen):

a) Die nach der Ausgleichsrechnung berechnete Steigung der Lösungsmittelabhängigkeit beträgt -0.033; sie ist also negativ und spricht für einen nicht-polaren Uebergangszustand.

b) Die Grösse und das Vorzeichen befinden sich im Uebereinstimmung mit der Lösungsmittelabhängigkeit von anderen $\pi \longrightarrow \pi^*$ Anregungen , z.B. der Anregung des Benzophenons[65] mit einer Steigung von - 0.119 oder der des 5-((3-Aethylrhodanin)2-(3-äthylbenzthiazolidin)) dimethin-merocyanin, dessen Steigung -0.055[66] beträgt.

8.5. Lineare Freie Energie Beziehung der photochemischen Umlagerung von λ^5-Phosphorinen in die entsprechenden λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4).

Die photochemischen Umlagerungen der 1-Isopropoxy-1-(p-substituierten-benzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorine, 23, 24, 25, 27 und 28 wurden kinetisch vermessen. Wie in Tabelle XVI aufgeführt, sind die Geschwindigkeitskonstanten in Cyclohexan bei der Bestrahlung mit Licht von 465 nm bei Zimmertemperatur bestimmt worden. Diese Untersuchungen

sollten Auskunft über die Wirkung verschiedener Substituenten am wandernden Zentrum geben, die durch das gleiche Strukturelement vom Reaktionszentrum getrennt sind.
Die beste Korrelation der Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten gegen die Substituentenkonstanten wird nach Van Bekkum et al. erreicht[67]. Die Hammett -analoge Gleichung nach Van Bekkum versucht die Resonanzanteile auf ein Minimum zu reduzieren. Danach sieht es so aus, als ob in unseren Photoumlagerungen die induktiven Effekte den Hauptanteil ausmachen. Die Korrelationsrechnung liefert für die Darstellung von log k gegen die Substituentenkonstanten σ^n folgende Werte für die Ausgleichsgerade (Abb.53):

Korrelationskoeffizient r = -0.957
Reaktionskonstante ρ= -0.81
Standardabweichung s= $\pm$0.14

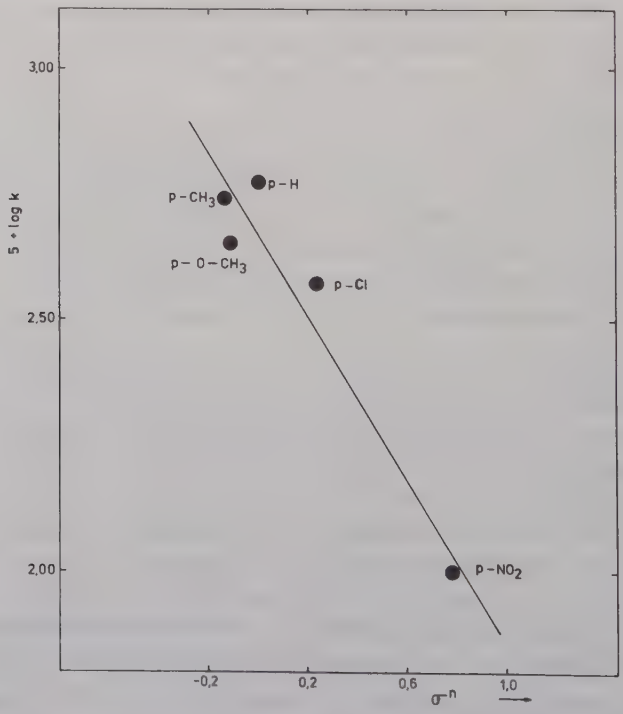


Abb.53: Lineare Freie Energie Beziehung der photochemischen Umlagerung der λ^5-Phosphorine: 23, 24, 25, 27 und 28 durch Bestrahlung in Cyclohexan mit Licht von 465 nm bei Zimmertemperatur.

9. Diskussion.

9.1. Ergebnisse zum Mechanismus der Photoumlagerung der 1-Isopropoxy-1-p-substituierten-benzoyloxy-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorine.

Die geringe Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels spricht gegen eine Polarisierung des Moleküls im angeregten Zustand [36]. Die kleine und negative Steigung der Geraden der Darstellung von log k gegen die Lösungsmittelpolarität E_T von -0.033 spricht ausserdem für eine $\pi \longrightarrow \pi^*$ Anregung, wie wir bereits auseinandergesetzt haben (Vgl. 8.4. mit den dort angegebenen Beispielen). Auch danach ist ein polarer Reaktionsmechanismus unwahrscheinlich. Der angenommene primäre photophysikalische Prozess in Form einer $\pi \longrightarrow \pi^*$ Anregung wird ebenfalls von den Untersuchungen der spektralen Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes belegt. Es kommen daher noch folgende Mechanismen in Frage:

a) Ein radikalischer Mechanismus.
H.Kobsa[68] postuliert für die photochemische Umlagerung von verschiedenen p-substituierten Phenylbenzoaten einen radikalischen Mechanismus. Die Reaktion soll über ein Radikalpaar, das vom Lösungsmittelkäfig zusammengehalten wird, verlaufen. Er führt aber nur ungenügende Beweise an. Wir können einen radikalischen Mechanismus für die Photoumlagerung der λ^5-Phosphorine in die entsprechenden λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4) nicht ganz ausschliessen, obwohl folgende Befunde dagegen sprechen:

1) Die grosse Einheitlichkeit der Reaktion bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht wie sie im Falle des 1-Isopropoxy-1-(p-nitrobenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorins (28) an Hand des ED-Diagramms (Abb.51) bewiesen wird. Die Stereoselektivität, die ausschliesslich zu den 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-substituierten-benzoyl)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadienen-(2.4) führt.

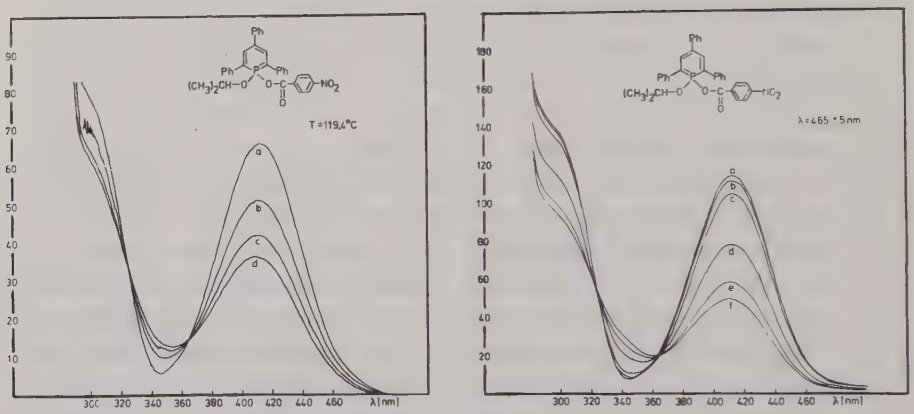


Abb.54: Thermische Umlagerung in Dekalin bei 119.4°C, und photochemische Umlagerung in Cyclohexan bei Bestrahlung des 1-Isopropoxy-1-(p-nitro-benzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorins (28) mit Licht von 465 ± 5 nm.

2) Die Photoprodukte sind mit den Reaktionsprodukten der thermischen sigmatropen (1.7) Umlagerung identisch, wie aus den spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht. Im Abb. 54 sind die Verläufe der thermischen und der photochemischen Umlagerung zum Vergleich wiedergegeben. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die thermische Reaktion einem Gleichgewicht zustrebt, während die Photo - Reaktion vollständig abläuft.

3) Die Regiospezifität: es wird kein Produkt mit der Benzoylgruppe in Stellung 4, d.h. kein λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.5) entsprechend der Formel 10, gefunden. Die Regiospezifität ist auch zu erwarten, weil photochemische (1.5) Verschiebungen einen supra-antara-Uebergangszustand erforderlich machen würden, der geometrisch nicht realisierbar ist. Sie sind in der cyclischen Reihe nicht

bekannt und verlaufen in der acyclischen Reihe schwierig [69].

4) Die hohen Ausbeuten (bis 96%) an einheitlichen Produkten, machen eine radikalische Reaktion recht unwahrscheinlich. Gerade mit Nitroverbindungen (p-Nitrophenylbenzoat) erhält H. Kobsa[68] sehr komplexe photochemische Reaktionsmischungen. Ausserdem wäre bei radikalischem Verlauf nicht zu erwarten, dass die Reaktion stereoselektiv verläuft. Sollte der photochemische Primärschritt Radikale geben, so müsste man eine Mischung der cis- und trans Diastereomerenpaare im ^{1}H-NMR-Spektrum beobachten. Dies würde sich durch kompliziertere Signale der Isopropoxy-Gruppe bemerkbar machen, wie in Abb. 3 im Falle der säurekatalysierten cis-trans-Umlagerung zu sehen ist.
Alle meine Befunde sprechen mehr oder weniger überzeugend gegen einen radikalischen Mechanismus, sie machen jedoch einen Orbitalsymmetrie-gesteuerten Mechanismus denkbar.

c) Cyclischer Synchron-Mechanismus. Eine photochemische (1.7) sigmatrope Acyl-Wanderung.

Die Woodward-Hoffmann-Regeln erlauben thermische (1s, 7a) oder (1a, 7s) und photochemische (1s, 7s) oder (1a, 7a) sigmatrope Umlagerungen. Die Benzoylgruppen sollten dann photochemisch suprafacial am π-Elektronensystem unter Erhaltung der Konfiguration wandern. Wie schon bei der thermischen Reaktion beschrieben, lässt sich diese Voraussage an der Acyl-Gruppe naturgemäss nicht nachweisen.
Wie wir unter 2.0. gesehen haben, sind die Photo-Umlagerungen thermoreversibel. Wenn man einen cyclisch-Synchron-Mechanismus für die thermische Reaktion als bewiesen ansieht, steht dieser Befund auch mit einem Orbitalsymmetrie gesteuerten Mechanismus der photochemischen Umlagerung im Einklang, weil an der wandernden Acylgruppe die Entstehung von zwei verschiedenen Produkten (unter Retention bzw. Inversion) nicht möglich ist. Für die Photo-Umlagerung nehme ich eine Wechsel-

wirkung zwischen dem SO'MO des 6π Elektronensystems des λ^5-Phosphorins und dem LUMO der Acyloxygruppe im Uebergangszustand an[46], wie sie in der Abb.55 schematisch wiedergegeben ist.

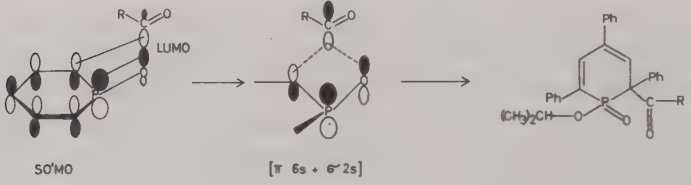


Abb.55: Schematische Darstellung des Mechanismus der photochemischen (1.7) sigmatropen Umlagerung. SO'MO-LUMO Wechselwirkung nach Fukui[46].

Die in der Abb.55 gezeigte Wechselwirkung zwischen Atom-Orbitalen ungleicher Schwingungsphasen sollte nicht überraschen, denn der Uebergangszustand entspricht einem Möbius-Uebergangszustand.Uebergangszustände mit gerader Zahl antararafacialer Wechselwirkungen (Resonanzintegrale > 0) verhalten sich wie Hückel-Annulene, 4n Hückel-Annulene sind antiaromatisch[70]. Bekanntlich verlaufen photochemische pericyclische Reaktionen über angeregte antiaromatische Uebergangszustände.Auch Jeger et al.[71] schlagen einen nichtradikalischen Orbitalsymmetrie-gesteuerten Mechanismus für die Acetyl-Wanderung am 3-Acetyl-1.2.3-trimethylcyclopenten-(1) als eine photochemische (1.3) sigmatrope Umlagerung vor. Nach R.C. Dougherty[77] kann man die photochemischen Reaktionen in drei allgemeine Reaktionstypen unterteilen. Eine exakte Unterscheidung gelingt nur durch Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute. Auch die Produktluminiszenz sollte eine Einteilung ermöglichen. Nur ein Typ (sog. N-Typ) zeigt überhaupt Zwischenprodukte, entsprechend der Bildung von Radikalen. Die von dem Autor gegebenen Charakterisierungen der drei Typen bekräftigt

unsere Annahme eines nicht-radikalischen Mechanismus. Endgültige Experimente hierüber stehen jedoch noch aus. Die Freie Energie Beziehung gestattet keine Unterscheidung zwischen den beiden Mechanismen. Der negative Wert der Reaktionskonstante von -0.81 sagt aus, dass Elektronendonatoren die Reaktion begünstigen, während Acceptoren wie die NO_2-Gruppe die Reaktion verlangsamen. Dies spricht für die Notwendigkeit einer hohen Elektronendichte im Uebergangszustand, wie leicht einzusehen ist, da eine grosse Amplitude der Wellenfunktion des LUMO's am Carbonyl-Kohlenstoffatom die SOMO-LUMO-Wechselwirkung begünstigt.

9.2. Zum Mechanismus der Photoreaktion von 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4)(8).

Der Mechanismus dieser Reaktion ist gegenüber dem vorhergehenden streng abzugrenzen. Sie stellt eine intramolekulare Umlagerung photo-angeregter Ketone dar. Dies und der gleichzeitig auftretende P-C-Bindungsbruch lassen einen radikalischen Mechanismus wahrscheinlich erscheinen. Die von Griffin, Bentrude und Johnson[73] entdeckte Photoumlagerung von Dimethyl-β-ketoäthyl-phosphiten in Dimethylvinyl-phosphate stellt eine analoge Reaktion dar. Sie nehmen einen radikalischen Mechanismus an. Ein Durchfluss-ESR-Experiment+) an einer Lösung von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (6)wurde mit Licht von 395 bis 550 nm ausgeführt und das ESR-Spektrum während der Bestrahlung aufgenommen. Das Spektrum besteht aus einem 1:1 Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 23.0±0.2 G wie es bei der Oxydation von 2.4.6-Triphenyl- λ^3-phosphorin

+ Ich danke Herrn Prof.Dr. Hanns Fischer und Herrn Dr. Paul vom Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich für die Ausführung eines photochemischen ESR-Durchflussexperiments.

mit 2.4.6-Triphenylphenoxyl gefunden wird[74].
Das Auftreten dieses besonders stabilen Radikals muss eine Nebenreaktion sein, stellt aber einen indirekten Hinweis der Entstehung von radikalischen Spezies dar. Weiterführende Experimente stehen noch aus.

C. ZUSAMMENFASSUNG

Durch Zweistufenoxydation der λ^3-Phosphorine 4 und 5 wurden die neuen λ^5-Phosphorine 7, 21 und 23 - 28 synthetisiert. Das 2.4-Diphenyl-6-t-butyl- λ^3-phosphorin (5), das 2.4-Diphenyl-6-t-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat (2) und das 2.4-Diphenyl-6-t-butyl-pyridin (3) sind ebenfalls in dieser Arbeit erstmalig dargestellt worden.
Beim Erhitzen von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (6) in Lösung entsteht das 1-Isopropoxy-1-oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (8), das durch säurekatalysierte Epimerisierung in das trans Diastereomerenpaar umgewandelt werden kann, wie durch ^{1}H-NMR-Experimente gezeigt worden ist.
Kinetische und thermodynamische Experimente zeigen, dass die thermische Umlagerung der λ^5-Phosphorine in die entsprechenden λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4) zu von beiden Seiten aus erreichbaren Gleichgewichten führt. I, M, und sterische Effekte beeinflussen die Lage des Gleichgewichtes. Letztlich sind die Gleichgewichte der untersuchten Verbindungen von der thermodynamischen Stabilität abhängig. So ist die Gleichgewichtskonstante der Umlagerung von 7 nach 11 bei 130.1°C gleich 148.0, die Gleichgewichtskonstante der Umlagerung 6 $\rightleftarrows$ 8 bei 130.4°C beträgt 11.4 (beide in Dekalin als Lösungsmittel).
Die kinetischen Parameter für die Umlagerung von 6 zu 8 sind $\Delta G^{\ddagger}$ = 27 Kcal/mol, $\Delta H^{\ddagger}$ = 24.4 $\pm$ 0.2 Kcal/mol und $\Delta S^{\ddagger}$ = -8.6 $\pm$ 0.6 e.U. und ihre thermodynamischen Parameter sind: die standard Reaktionsenthalpie ΔH° = -1.6 Kcal/mol, die standard Freie-Reaktionsenthalpie ΔG° = -1.9 Kcal/mol und die standard Reaktionsentropie ΔS° = +1 e.U. Die thermodynamischen Daten der Umlagerung von 7 nach 11 sind: ΔH° = -3.4 Kcal/mol, ΔG° = -3.8 Kcal/mol und ΔS° = +1.3 e.U. Diese Daten zeigen, dass mit steigender Temperatur die Ausgangsphosphorine begünstigt werden. Die Reaktion 6 $\rightleftarrows$ 8 wurde kinetisch in verschiedenen Lösungs-

mitteln untersucht. Für die thermische Umlagerung von verschieden substituierten λ^5-Phosphorinen wird eine Lineare Freie-Energie Beziehung nach Hammett aufgestellt, sie gibt den Einfluss von I und M- Effekten auf das Reaktionszentrum wieder.
Der einheitliche Verlauf, die Regiospezifität und die Stereoselektivität ebenso wie die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels sprechen für einen Orbitalsymmetrie-gesteuerten cyclisch-synchronen Mechanismus vom Typ einer (1.7) sigmatropen Acyl-Wanderung, wie im einzelnen belegt wird.
Die thermodynamischen Parameter lassen erkennen, dass das 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (6) thermodynamisch stabiler als das 6-t-Butyl-Analoge 7 ist. Die Stabilität wird durch Ersatz der Acetoxy-Gruppe durch die p-substituierten Benzoyloxy-Gruppen erhöht.
Die durch thermische Umlagerung dargestellten neuen λ^5-Phosphacyclohexadiene-(2.4) 11, 32 und 33 werden im Text beschrieben. Die für die Synthese der p-substituierten Benzoyloxy- λ^5-phosphorine notwendigen Quecksilber(II)benzoate werden hier erstmalig beschrieben.
Beim Belichten von Lösungen der 1-Aroyloxy- λ^5-phosphorine mit sichtbarem Licht werden die entsprechenden 6-Aroyl- λ^5-phosphacyclohexadiene-(2.4) 29 - 33 erhalten. Die Reaktion ist thermoreversibel, was präparativ direkt gezeigt werden konnte. Durch Untersuchung des Reaktionsumsatzes in Abhängigkeit von der Bestrahlungswellenlänge, wird die $\pi \rightarrow \pi^*$ Anregung des λ^5-Phosphorins als der primäre photophysikalische Prozess dieser Acyl-Wanderung gefunden. Dies wird durch die geringe Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bestätigt. Die Einheitlichkeit der Photoumlagerung wird an Hand eines ED-Diagrammes belegt. Eine Lineare Freie-Energie Beziehung nach Van Bekkum wird durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten von verschieden substituierten λ^5-Phosphorinen aufgestellt. Die verschiedenen experimentellen Ergebnisse deuten auch hier auf ei-

nen Orbitalsymmetrie-gesteuerten Mechanismus nach der Art einer photochemischen (1.7) sigmatropen Acyl-Wanderung hin. Die dabei entstandenen λ^5-Phosphacyclohexadiene sind mit den durch thermische Umlagerung hergestellten identisch. Bei der photochemischen Umlagerung des λ^5-Phosphorins 6 lässt sich das λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4) 8 nicht fassen, da es sich schneller als es gebildet wird in einer neuartigen Photoreaktion zu 2.4.6-Triphenyltoluol, 1.3.5-Triphenyl-6-methyl-8-isopropoxy-8-oxo-7-oxa-8-phospha-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4) (15) und Phosphorsäureisopropylester umsetzt. Bestrahlt man thermisch gewonnenes 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (8), so werden die gleichen Produkte isoliert, wodurch 8 als Zwischenprodukt bei der Bestrahlung von 6 wahrscheinlich wird. Für diese Reaktion wird ein radikalischer Mechanismus vorgeschlagen. Bestrahlt man den Bicyclus 15 im Quarzultraviolett, erhält man 2.4.6-Triphenyltoluol in 75 proz. Ausbeute.

D. EXPERIMENTELLER TEIL .

1. Vorbemerkungen

1.1. Bei der analytischen Dünnschichtchromatographie wurden DC-Mikrokarten SI F-Kieselgel der Firma Riedel de Haen AG.,Seelze -Hannover verwendet. Die angewandten Lösungsmittelgemische werden einzeln aufgeführt.

1.2. Präparative dünnschichtchromatographische Trennungen wurden auf mit Kieselgel der Firma Merck, Darmstadt beschichteten Glasplatten durchgeführt. Im allgemeinen wurden die Vorschriften von H.Halpaap [75] befolgt.

1.3. Präparative Trennungen mittels der Säulen-Chromatographie wurden an Kieselgel (Woelm, Eschwege) verschiedener Aktivitäten durchgeführt. Je nach Trennproblem verwendete man Säulen verschiedener Grösse. Die Lösungsmittelgemische werden einzeln aufgeführt. Besonders günstig ist die Verwendung möglichst unpolarer Elutionsgemische, da die in der phosphororganischen Chemie häufig auftretenden polaren Zersetzungsprodukte dann am Kieselgel adsorbiert bleiben.

1.4. Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert, sie wurden mit dem Heizmikroskop RCH der Firma C.Reichert, Wien bestimmt.

1.5. Die quantitativen Verbrennungsanalysen wurden, wenn nicht anders vermerkt, von der Firma Alfred Bernhardt, Elbach gemacht.

1.6. Infrarot-Spektren wurden am Gerät Perkin-Elmer 457 unter Verwendung von KBr Presslingen aufgenommen.

1.7. Niederaufgelöste und höchstaufgelöste Massenspektren wurden am Varian-MAT-711-Bremen-Massenspektrometer gemacht. Die Auswertung der hochaufgelösten Massenspektren erfolgte mit dem Rechner Varian-Spektrosystem-100. Einzelne Niederaufgelöste Massenspektren wurden am Atlas CH4 durchgeführt.

1.8. ^{1}H-NMR-Spektren sind mit den Geräten S-60-T und Varian XL-100-15 gefahren worden. Die Daten sind als δ-Werte in ppm angegeben (TMS als innerer Standard).
^{31}P-NMR und ^{13}C-NMR (Puls Fourier Transform) Spektren sind mit dem Varian XL-100-15 gemacht worden.
Die ^{31}P-NMR-Daten sind als δ-Werte in ppm bezogen auf

85% H_3PO_4 als äusserer Standard angegeben. Die ^{13}C-NMR-Daten sind ebenfalls als δ-Werte in ppm bezogen auf CS_2 als innerer Standard angegeben.

1.9. UV/Vis-Spektren sind mit Hilfe des Beckman-Acta-V-Spektrophotometers ausgeführt worden. Wenn nicht anders vermerkt, sind nur absolutierte Lösungsmittel verwendet worden, die einzeln aufgeführt werden.

1.10. ^1H-NMR-spektroskopische kinetische und CINDP (Chemically induced dynamic nuclear polarization[76]) Experimente sind am Varian S-60-A-Spektrometer gemacht worden. Die notwendigen Temperaturen wurden mit dem Stickstoffthermostaten eingestellt und die Messungen kontinuierlich alle 50 sec (CINDP-Experiment) oder alle 250 bzw. 125 sec bei den kinetischen Experimenten über einen Schreiber aufgenommen.

1.11. UV/Vis-spektroskopische Geschwindigkeits und Gleichgewichtsmessungen der thermischen Umlagerungen.
Die kinetischen und thermodynamischen Messungen wurden in 1 cm Quarzküvetten Nr. 110 der Firma Hellma, Mühlheim, Baden durchgeführt. Als Spektrophotometer wurde ein Beckman-Acta-V-Instrument mit heizbarem Küvettenhalter verwendet. Die Messungen wurden kontinuierlich ausgeführt und die Zeit wurde zweifach kontrolliert. Die Messlösungen im Konzentrationsbereich von 10^{-3} bis 10^{-5} M wurden bei Dunkelkammerlicht vor jeder Messung frisch bereitet. Das langwellige Absorptionsmaximum wurde für die Messungen verwendet. Vor jeder Messung wurde das Gerät geeicht. Die gewünschten Temperaturen wurden mittels FK-Thermostat der Firma Haake, Berlin eingestellt (Toleranz $\pm$ 0,02 Grad).+ Der Thermostat ist für den Betrieb mit Paraffinöl und höhere Temperaturen umgebaut worden.

1.12. UV/Vis-spektroskopische Geschwindigkeitsmessung der photochemischen Reaktionen.
Bei diesen Versuchen wurde eine optische Bank verwendet. Als Lichtquelle diente eine Xenon-Hochdrucklampe der Firma

+) Druckschrift 203/1 FS,FT,FK der Firma Haake, Berlin, S.11.

Osram Typ XBO 150W/1. Hinter der Lichtquelle befand sich ein Kondensor-Linsen-System,danach ein Wärmefilter Typ KG2, Dicke 2 mm der Firma Schott und Gen. , Mainz und das entsprechende Präzisionslinienfilter (Tabelle XIX). Am Spektralphotometer Beckman-Acta-V wurde das Spektrum bei Zimmertemperatur diskontinuierlich gegen die Bestrahlungszeit gemessen. Die Lösungen werden direkt in der Messküvette bestrahlt, man vermeidet dadurch den Kontakt mit Luftsauerstoff und erhält einheitliche Bedingungen.

Tabelle+ XIX.

Monochromatische Interferenzfilter

Filtertyp	Wellenlänge (nm)	T_{max}%	HW (nm)
DE-PIL	516	19	12
DE-PIL	505	17	10
DE-PIL	494	18	10
DE-PIL	481	14	11
DE-PIL	465	18	10
DE-PIL	450	9	8
DE-PIL	437	20	10
DE-PIL	416	17	8
DE-PIL	406	13	8
UV-PIL	382	42	6
UV-PIL	364.5	31.5	7

+Nach Angaben der Firma Schott und Gen., Mainz.

1.13. Präparative Bestrahlungen mit Licht einer Wolfram-Lampe.

Hierzu wurde eine Wolfram-Lampe von 2000 Watt der Firma Philips verwendet. Der Strahlungsfluss zwischen 300 und 400 nm beträgt 2-12%, das Maximum liegt bei 850 nm (Abb.56). Bestrahlt wurden sauerstoffreie Lösungen der Konzentrationen 1 bis $2 \cdot 10^{-3}$ M, die mit fliessendem Wasser thermostabilisiert wurden. Die Apparaturen waren aus bis 300 nm durchlässigem Duranglas.

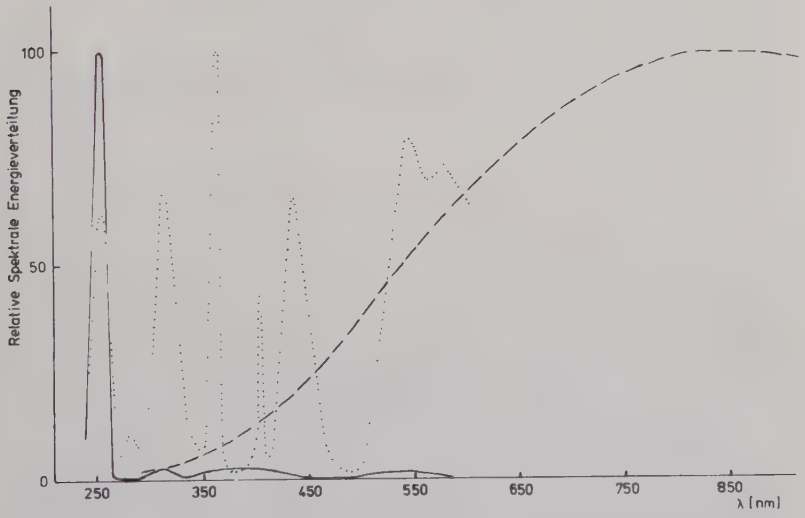


Abb.56: Spektrale Energieverteilung der eingesetzten Lampen.

------ Philips-Wolframlampe, 2000 W

..... Hg-Hochdruckbrenner, Original Hanau Typ TQ 150/Z1.

_____ Hg-Niederdruckbrenner, Original Hanu, Typ TNN 15/32.

1.14. Präparative Bestrahlungen im Quarz-Ultraviolett.

Diese wurden mit einem Hg-Hochdruckbrenner Typ TQ-150/Z1 der Firma Original Hanau Quarzlampen GmbH., in

einer Umlaufapparatur aus Quarz der Firma Otto Fritz GmbH., Hofheim im Taunus, durchgeführt. Die Temperatur wird hierbei mit fliessendem Wasser von 16-20°C konstant gehalten.

1.15. Lösungsmittel.

Sie wurden für die meisten Zwecke besonders gereinigt. Im allgemeinen wurde die Zusammenstellung von Riddick und Bunger[77] herangezogen.

Cyclohexan wird von Aromaten mit konz. H_2SO_4 und etwas SO_3 befreit, mit Wasser gewaschen , über $CaCl_2$ getrocknet und anschliessend über P_2O_5 destilliert. Dann wurde über eine Säule mit basischem Al_2O_3 Aktivitätsstufe I filtriert, über Na-Draht unter N_2-Strom sauerstoffrei destilliert und über Na-Draht unter Stickstoff aufbewahrt. UV-durchlässig bis 205 nm.

Benzol wird über P_2O_5 destilliert, über eine Säule mit basischem Al_2O_3 gegeben und anschliessend 2 mal über Na-Draht unter N_2-Strom sauerstoffrei destilliert. Aufgefangen und aufbewahrt wird über Na-Draht unter Reinst-Stickstoff.

1.4-Dioxan: Kommerzielles 1.4-Dioxan wird 4 Tage mit KOH-Plätzchen gerührt und danach über eine Al_2O_3-Säule (basisch, Aktivität I) gegeben. Anschliessend destilliert man 2 mal über Na-Draht im N_2-Strom und bewahrt unter reinst N_2 über Na-Draht auf.

Dekalin wurde 2x über P_2O_5 im N_2-Strom destilliert, durch eine Al_2O_3-Säule (basisch, Aktivitätsstufe I) gegeben und über Na-Draht unter Reinst-Stickstoff aufbewahrt.

Andere Lösungsmittel wurden entsprechend gereinigt.

2. 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat (1).

Nach Lombard und Stephan [78] setzt man 1 mol Benzaldehyd und 1.5 mol Acetophenon mit 1.2 mol Bortrifluoridätherat tropfenweise in einem Dreihalskolben mit Rührer und Destillationsansatz innerhalb 1.5 h um, hierbei färbt sich die Reaktionsmischung dunkelrot. Nach der Zugabe erhitzt man auf 100-110°C wobei der Diäthyläther abdestilliert. Nach 2 h ist die Umsetzung beendet und man lässt erkalten. Die

Reaktionsmischung wird dann in Diäthyläther eingerührt, wobei das rohe Salz ausfällt, es wird filtriert und mit mehreren Portionen Diäthyläther gewaschen und im Vakuum über NaOH Plätzchen getrocknet. Es wird je nach Reinheitsgrad 1 oder 2 mal aus trockenem 1.2-Dichloräthan umkristallisiert (etwa 100 g Pyryliumsalz auf 600 ml 1.2-Dichloräthan). Die Ausbeuten liegen zwischen 50 und 65% bezogen auf Benzaldehyd, man beachte, dass nur die Hälfte des anfangs gebildeten Chalkons zum Pyryliumsalz reagiert, während die andere Hälfte als Dehydrierungsmittel dient und selbst zu 1.3-Diphenyl-1-propanon reduziert wird.
Fp. 254-255°C (Lit.[79] Fp. 251-257°C) MG. 396.2

3. 1.3-Diphenyl-propenon

Es wurde nach Organic Syntheses [80] in 81 proz. Ausbeute dargestellt. Fp. 55-56°C nach Umkristallisieren aus 95% Aethanol. MG. 208.3.

4. 2.4-Diphenyl-6-t-butyl-pyryliumtetrafluoroborat (2)

Nach Dimroth et al.[79] wurden 240.0 g (1.15 mol) 1.3-Diphenylpropenon und 59.0 g (0.58 mol) 3.3-Dimethyl-2-butanon unter ständigem Rühren in einem Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter bei 30-40°C langsam mit 180 ml einer 52% Lösung von Fluorwasserstoff in Diäthyläther versetzt wobei die Temperatur bis 70°C ansteigt. Nach Beendigung des Zutropfens , etwa nach einer Stunde, wird noch 1,5 h bei 70°C weitergerührt. Nach Abkühlen giesst man in Aether und lässt eine halbe Stunde stehen, dabei scheidet sich das Salz kristallin ab, es wird abfiltiert, mit Aether gewaschen und im Stickstoffstrom weitgehend vom Aether befreit. Anschliessend wird im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet. Die hellgelbe kristalline Verbindung ist für weitere Umsetzungen rein genug.
Ausbeute 116.0 g (61%) Fp. 260-262°C. MG. 376.2

4.1. Reaktion von 2 mit konzentriertem wäss. NH_3.
Darstellung von 2.4-Diphenyl-6-t-butyl-pyridin (3).

Durch versetzen eines Gramms des Pyryliumsalzes 2 mit überschüssigem konz. wäss. NH_3 erhält man 3 als farblose Kristalle vom Fp. 90-91°C.
^{1}H-NMR in CCl_4: δ = 1.50 ppm (9H,s) t-Butyl Protonen und 7.2-8.2 ppm (12H,m) die aromatischen Protonen.

5. 2.4.6-Triphenyl- λ^3-phosphorin (4).

Analog W.Städe [81)] wurden 0.18 mol 2.4.6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat (1)in einem trockenen Kolben eingewogen und mit 0.23 mol festem Trishydroxymethylphosphan und 150 ml absolutem Pyridin versetzt. Es wird 2 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich Paraformaldehyd am Kühler abscheidet. Nach Abkühlen gibt man unter Rühren im Eiswasser, lässt 15 min. stehen, dekantiert das überstehende Wasser und rührt die dickflüssige Paste mit wenig Aceton an und versetzt mit Methanol bis das Phosphorin auskristallisiert. Es wird abgesaugt und getrocknet, in wenig Benzol gelöst und an einer Säule mit Kieselgel der Aktivitätsstufe III mit Benzol chromatographiert. Durch die Quecksilberacetat/Methanol-Reaktion [81a)] stellt man mikro-analytisch fest, wann die Phosphorinfraktion beginnt und wann sie aufhört. Nach Einengen der Lösung fällt man mit Methanol das reine Phosphorin aus. Es wird aus wenig Benzol und Methanol umkristallisiert.
Ausbeute 14.2 g (24%) Fp. 170-171°C. MG. 324.4 für $C_{23}H_{17}P$.
M.S.: 324 m/e Molekularpeak gleichzeitig 100%-Peak.

^{1}H-NMR in C_6D_6: δ = 6.4-7.2 (15H,m) Phenylprotonen, 7.45 (2H,d, J_{P-H}= 6Hz) Phosphorinprotonen in Stellung 3 und 5.
UV/Vis in Cyclohexan: 278 nm (E= 38100).

6. 2.4-Diphenyl-6-t-butyl- λ^3-phosphorin (5).

37 mmol sehr gut getrocknetes 2.4-Diphenyl-6-t-butyl-pyryliumtetrafluoroborat (2)werden in einem unter Stickstoff erkaltetem 1 Liter Druckkolben gefüllt. Dazu gibt man 50 mmol trockenes Phosphoniumjodid direkt aus der Ampulle und versetzt mit 250 ml sauerstoffreiem absolutem n-Butanol. Der Kolben wird unter N_2 gut verschlossen und 36 h bei 128°C Oelbadtemperatur magnetisch gerührt. Nach Abkühlen wird der Kolben geöffnet und mit einem Strom N_2 das überschüssige Phosphan entfernt. Man versetzt die klare Lösung mit festem $CaCO_3$ oder festem $NaHCO_3$ um die entstandene Säure zu neutralisieren. Nach Zusatz von 50 ml Benzol wird nochmals Stickstoff durchgeleitet, filtriert und die neutrale Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Man löst in wenig Benzol und trennt an einer Säule mit Kieselgel der Aktivitätsstufe I mit Benzol alle polaren Stoffe ab. Die erste Fraktion wurde im Vakuum eingedampft und das sehr fest haftende Benzol durch dreimaliges Aufnehmen in Diäthyläther und Eindampfen entfernt. Trotz zahlreicher Versuche konnte dieses Phosphorin nicht ganz rein gewonnen werden. Nach Trocknen an der Oelpumpe wurde die Verbindung pulverisiert und ohne weitere Reinigung verwendet.
Ausbeute: 6.5 g (58%). Fp.: 74-78°C.
^{1}H-NMR in C_6D_6: δ = 1.45 ppm (9H,s) t-Butyl-Protonen, 7.0-7.7 ppm (10H,m) Phenylprotonen, 8.0 ppm (2H, zwei teilweise überlagerte Dubletts, J_{P-H}= 5 Hz) die Signale der nicht äquivalenten Protonen in 3 und 5 Stellung.

7. 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (6)

Analog Hettche[12] wurden 6 mmol 2.4.6-Triphenyl- λ^3-phosphorin in 100 ml trockenem, sauerstoffreiem Benzol unter Stickstoff in einem Kolben, den man mit schwarzem Photopapier umwickelt hat, gelöst. Innerhalb einer Stunde werden abwechselnd 6 mmol Quecksilber-II-acetat und 9 mmol in 20 ml abs. Benzol gelöstes absolutes Isopropanol zugegeben. Nach 18 h Rühren bei Zimmertemperatur filtriert

man von elementarem Quecksilber, dampft die Reaktionslösung im Vakuum ein und nimmt mit wenig Benzol auf. Es wird über eine kleine Säule (2cm Durchmesser, 20 cm Länge) Kieselgel, Aktivitätsstufe IV gegeben und mit reinem Benzol eluiert. Die erste Fraktion enthält als Nebenprodukt 1,1-Diisopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5-phosphorin. Die zweite Fraktion wird im Vakuum eingeengt und liefert nach Umkristallisieren aus Aceton-Petroläther (1:4) 1,73 g (65%) analysenreines 6 vom Fp. 121°C (Lit. 121-122°C).

$C_{28}H_{27}O_3P$ (442,5)

Ber. C 76,00% , H 6.15%
Gef.+ C 75.42% , H 5.97%

^{1}H-NMR in C_6D_6:
δ = 0.80 ppm (6H, d, J_{HH}=6 Hz), 1.50 ppm (3H, d, J_{P-H}=1.5 Hz) 4.30 ppm (1H, m(14), J_{H-H}= 6 Hz, J_{P-H}= 7.5 Hz), 7.10-7.80 ppm (15H, m), 8.10 ppm (2,d, J_{P-H} = 40 Hz).

^{31}P-NMR in C_6D_6: δ = - 53.0 ppm.

UV/Vis.: In Dioxan: 419,7 nm (E= 18600), 280 nm. (E = 19200). In Dekalin: 423 nm (E = 15650).

8. 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2,4-diphenyl-6-t-butyl- λ^5-phosphorin (7)

17 mmol 2,4-Diphenyl-6-t-butyl- λ^3-phosphorin (5) werden in absolutem sauerstoffreiem Benzol unter N_2 gelöst. Unter Rühren bei Zimmertemperatur werden portionsweise und abwechselnd 17 mmol Quecksilber-II-acetat und 24 mmol abs. Isopropanol in 30 ml Benzol zugegeben. Die Reaktion ist bereits nach 2 h weit fortgeschritten, zur Vollständigkeit wird noch 6 h gerührt. Nach Filtrieren wird die Lösung im Vakuum eingedampft, in wenig Petroläther-Benzol (2:1) aufgenommen und an einer Säule mit Kieselgel der Aktivitätsstufe IV mit demselben Lösungsmittelgemisch chromatographiert. Die erste Fraktion enthält hauptsächlich das als Nebenpro-

+ Zentrale Routineanalytik des FB-Chemie, Marburg.

dukt gebildete 1.1-Diisopropoxy-2.4-diphenyl-6-t-butyl-λ^5-phosphorin. Die zweite Fraktion gibt nach Eindampfen im Vakuum und Umkristallisieren aus Aceton 2.52 g (35,1%) 7 vom Fp.115-116°C.

^{1}H-NMR in C_6D_6:
δ = 0.86 ppm (3H, d, J_{H-H}= 6 Hz), 1.03 ppm (3H, d, J_{H-H}= 6 Hz) 1.41 ppm (9H,s), 1.54 ppm (3H, s), 4.17 ppm (1H, m(14), J_{H-H}= 6 Hz, J_{P-H}= 10 Hz), 7.27 ppm (10H, m), 7.85 ppm (2H, d, J_{P-H}= 40 Hz).

^{31}P-NMR in C_6D_6: δ = -52.8 ppm.
IR.: 1750 cm^{-1} (C=O), 980 cm^{-1} (P-O-Alkyl)[82].

UV/Vis: (Dekalin) 400 nm (E= 12350), 307 nm (E= 16550), (Dioxan) 397 nm (E= 14700).
M.S.: 423 (M^+), 380, 338, 324, 282 (100%), 217 m/e.

$C_{26}H_{31}O_3P$ (422.5)

Ber. C 73,91%, H 7.39%
Gef. C 74.14%, H 7.56%

9. Thermische Umlagerung von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (6).

1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (8).
Nach Hettche und Dimroth[1] werden 0.44 g der Verbindung 6 in 20 ml abs. 1.4-Dioxan gelöst und unter N_2 10 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels nimmt man in wenig Essigester auf und kristallisiert durch langsame Zugabe von Petroläther 0,41 g (93%) 8 vom Fp. 180-181°C.

^{1}H-NMR in $CDCl_3$:
δ = 0.61 ppm (3H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 0.92 ppm (3H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 2.32 ppm (3H, s), 4.17 ppm (1H, m, J_{H-H} = 6Hz, J_{P-H} = 9 Hz), 6.51 ppm (1H, quart, J_{H-H} = 2 Hz, J_{P-H} = 20 Hz), 7.10 ppm (1H, quart., J_{H-H} = 2 Hz, J_{P-H} = 36 Hz),

7.30-8.00 ppm (15H, m).

^{31}P-NMR in $CDCl_3$: δ = -26.0 ppm.

UV/Vis: (1.4-Dioxan) 343 nm (E=6400), 290 nm (E= 8800).

IR.: 1695 cm^{-1} (C=O), 1235 cm^{-1} (P=O).

$C_{28}H_{27}O_3P$ (422.5)

Ber. C 76.00% , H 6.15%
Gef. C 75.64% , H 6.24%.

10. Säurekatalysierte cis-trans-Isomerisierung des Phosphacyclohexadiens 8.

50 mg 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (8) werden in einem NMR-Röhrchen in 0,4 ml $CDCl_3$ gelöst und mit 0.02 ml Trifluoressigsäure versetzt, wobei sich die Mischung schwach rosa färbt. Nach Aufnahme des Spektrums schüttelt man mit 0.05 ml D_2O. Die Spektren zeigen die allmähliche Umwandlung der cis in die trans-Verbindung. Nach 20 h ist die Isomerisierung vollständig.

^{1}H-NMR in $CDCl_3$ des 1-Isopropoxy-1r-oxo-trans-6-acetyl-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (9) : δ = 0.75 ppm (3H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 1.00 ppm (3H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 2.08 ppm (3H, s), 4.31 ppm (1H, m, J_{H-H} = 6 Hz, J_{P-H} = 9 Hz), 6.27 und 6.65 ppm (1H, quart., J_{H-H} = 2Hz, J_{P-H} = 23 Hz), 6.97 ppm (1H, quart.), 7.40 ppm (15H, m).

11. Thermische Umlagerung von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4-diphenyl-6-t-butyl-λ^5-phosphorin (7).

1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-acetyl-2-t-butyl-4.6-diphenyl-λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (11).

500 mg des λ^5-Phosphorins 7 werden in 40 ml trockenem To-

luol unter Stickstoff gelöst und 10 h im Dunkeln am Rückfluss erhitzt. Danach wird die Reaktionslösung im Vakuum eingedampft in wenig Diäthyläther aufgenommen und mit etwas Petroläther versetzt. Die gut kristallisierenden weissen Nadeln werden abgesaugt und mit wenig Petroläther nachgewaschen.
Ausbeute 0.4 g (80%) analysenreines Produkt. Fp.: 128,5°C.

^{1}H-NMR in $CDCl_3$:
δ = 0.57 ppm (3H, d, J_{H-H}= 6 Hz), 1.08 ppm (3H, d, J_{H-H}= 6 Hz), 1.41 ppm (9H, s), 2.10 ppm (3H,s), 3.96 ppm (1H, m, J_{H-H} = 6Hz, J_{H-P}= 8 Hz), 6.40 ppm (1H, m, J_{H-H}= 2 Hz, J_{P-H} = 17 Hz), 6.67 ppm (1H, m, J_{H-H} = 2 Hz, J_{P-H} = 38 Hz), 7.20-7.60 ppm (10 H, m).

^{31}P-NMR in $CDCl_3$, Protonenentkoppelt: δ= -31.2 ppm, unentkoppelt: 8 Linien herrührend von der Kopplung mit zwei Protonen in Position 3 und 5 und den CH Protonen der Isopropoxygruppe.

UV/Vis.: (Dioxan) 333 nm (E=3680).

IR.: 1700 cm^{-1} (C=O), 1230 cm^{-1} (P=O).

M.S.: 422 $\pm$ 1 (Molekularpeak), 380, 338, 323 m/e.

$C_{26}H_{31}PO_3$ (422,5)
Ber. C 73,91% , H 7.39%
Gef. C 73,90% , H 7.30%

12. Photoreaktion von 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-acetyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (8).

0.86 g des Phosphacyclohexadiens 8 wurden in einem langen Bestrahlungskolben aus Duranglas (durchlässig bis 300 nm) unter reinst N_2 in 800 ml absolutem , sauerstoffreiem Cyclohexan suspendiert. Die Verbindung geht teilweise in Lösung. Es wird mit einem Magnetrührer gerührt und in einem Bad aus Duranglas, mit fliessendem Wasser auf 16-20°C thermostabili-

siert. Bestrahlt wird von einer Seite mit einer Philips-Wolframlampe von 2000 W. Nach 22h hat sich die Ausgangsverbindung vollständig gelöst und die Reaktion ist beendet. Die Reaktionslösung wird bei 29°C im Wasserstrahlvakuum auf ca. 150 ml eingeengt. Man wäscht mehrmals mit kleinen Portionen destilliertem Wasser neutral.

12.1. Isolierung und Nachweis des Phosphorsäureisopropylesters (12).

Das gesammelte Waschwasser wird im Wasserstrahlvakuum bei 50-60°C eingedampft. Zurück bleibt eine stark saure Flüssigkeit. Man nimmt diese in D_2O auf, filtriert und dampft in einem kleinen Kolben erneut ein. Man setzt 0.4 ml D_2O zu und nimmt die ^{1}H-NMR-Spektren auf. Diese sind für die Phosphorsäureester 12 und 13 bereits im Text aufgeführt. Um einen vollständigen Austausch des H_2O durch D_2O zu erzielen hätte man mehrmals mit frischem D_2O eindampfen müssen.

12.2. Isolierung des 2.4.6-Triphenyltoluols (14).

Die gewaschene Cyclohexanlösung wird über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum bei 29°C eingedampft. Der Rückstand wird in wenig trockenem Benzol aufgenommen und an einer Säule mit Kieselgel der Aktivitätsstufe IV (Durchmesser 20 mm und 30 cm Länge) zunächst mit reinem Benzol chromatographiert. Die erste im UV-Licht (350 nm) blauviolett fluoreszierende Fraktion wird zur Trockenheit im Vakuum eingedampft und liefert nach zweimaligem Umkristallisieren aus 90 proz. Aethanol 160 mg (25.7%) 14 vom Fp. 111° (Lit.[53] Fp. 111-112°C)

^{1}H-NMR in $CDCl_3$: δ = 2.08 ppm (3H,s), 7.30 ppm (17H, m).
IR.: 3060-3000 cm^{-1} (arom. C-H). 2920-2980 cm^{-1}(Methyl C-H).
UV/Vis.: (Cyclohexan) 244 nm (E=30000).
M.S.: 320 (Molekularpeak und 100%), 305 m/e.

$C_{25}H_{20}$ (320.4)
Ber. C 93.71% , H 6.29%
Gef. C 93.40% , H 6.34%

12.3. Isolierung des 1.3.5-Triphenyl-6-methyl-8-isopropoxy-8-oxo-7-oxa-8-phospha-bicyclo- [4.2.0] -octadien-(2.4) (15).

Durch die unter 12.2.verwendete Säule werden 20-30 ml trockenes Benzol durchgegeben, um die letzten Spuren der ersten Fraktion zu entfernen. Dann wird mit Benzol/Aceton (2:1) eluiert. Man erhält eine zweite schwach fluoreszierende Fraktion. Die Lösung wird eingedampft, in Diäthyläther aufgenommen, über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Verschiedene Versuche die Verbindung zum Kristallisieren zu bringen scheiterten an der guten Löslichkeit. Deshalb wird die ätherische Lösung im Vakuum zur Trockene eingedampft und das pulverige 15 bei 40°C im Vakuum über $CaCl_2$ und Paraffinschnitzeln getrocknet.
Fp.: 69-71°C, Ausbeute 520 mg (60.5%).

^{1}H-NMR in $CDCl_3$: δ = 0.74 ppm (3H, d, J_{H-H} = 6 Hz) und 0.88 ppm (3H, d, J_{H-H} = 6 Hz) Methylgruppen des Isopropoxyrestes, 1.38 ppm (3H, d, J_{P-H} = 2 Hz) Methylgruppe, 4.85 ppm (1H, m, J_{H-H} = 6 Hz, J_{P-H} = 9 Hz) CH Teil der Isopropoxygruppe, 6,41 und 7.07 ppm (1H, d, J_{P-H} = 38 Hz) C2 Proton, 6.85 ppm (1H,s) C4 Proton.

^{13}C-NMR in $CDCl_3$: Beschreibung im Text.

^{31}P-NMR in $CDCl_3$: δ = -5.4 ppm (1P, quart., J_{H2-P}= 38 Hz, $J_{H(Isop.)-P}$= 9 Hz).

UV/Vis: (Aethanol) 268 nm (E=19700) mit einem Schulter bei 258 nm (E= 18400).

IR.: 1250 cm^{-1} (P=O).

M.S. 442 (M^+), 400, 358, 320 (100%), 294 m/e.

Summenformel nach der hochauflösenden Massenspektroskopie:
$C_{28}H_{27}O_3P$ (442,5).
Ber. C 76.00% , H 6.15%
Gef.+ C 76.08% , H 6.33%

+Analyse der Zentrale Routineanalytik des FB-Chemie, Marburg.

13. Photoreaktion von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (6).

885 mg (2 mmol) der Verbindung 6 wurden analog Verb. 8 bestrahlt. Nach 48 h ist die ursprünglich grünfluoreszierende Lösung fast farblos geworden und es wird im Vakuum bei 29°C auf ca. 150 ml eingeengt.

13.1. Isolierung des Phosphorsäureisopropylesters (12).

Die vorstehende Lösung wird mit mehreren kleinen Portionen destilliertem Wasser geschüttelt bis dieses nicht mehr sauer reagiert. Dann wird wie unter 12.1. verfahren und das ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen, das im Text beschrieben ist.

13.2. Isolierung des 2.4.6-Triphenyltoluols (14).

Analog 12.2. werden 110 mg (17,3%) 14 vom Fp. 111°C isoliert.
M.S.: 320 (100%, Molekularpeak), 305 m/e.
Alle übrigen Daten sind ebenfalls mit den Daten unter 12.2 identisch.

13.3. Isolierung des Bicyclus 15 .

Man eluiert wie unter 12.3 mit Benzol-Aceton (2/1) eine weitere Fraktion. Analoges Aufarbeiten liefert 15 , das trotz zahlreicher Versuche nicht gereinigt werden konnte. Die Dünnschichtchromatographie lässt sich hier nicht anwenden, weil eine Zersetzung des Bicyclus eintritt. Ausbeute 480 mg (54%). Fp.: 60-64°C.

^{1}H-NMR in $CDCl_3$: ist dem Spektrum unter 12.3. bis auf die Verunreinigung in allen Teilen gleich.

IR.: 1250 cm^{-1} (P=O) analog wie unter 12.3. dazu Anzeichen von einer C=O Bande bei 1705 cm^{-1}.

M.S.: 442 (Molekularionpeak), 400, 358, 320, 294 m/e.
Ist ebenfalls gleich dem Massenspektrum wie unter 12.3.

14. Darstellung p-substituierter Quecksilber-(II)benzoate.

Feinpulverisiertes trockenes Quecksilber(II)oxid wird in eine Lösung der trockenen p-substituierten Benzoesäuren in absolutem Aceton suspendiert oder in einer Soxhlethülse in deren Lösung eingetaucht. Man erhitzt am Rückfluss bis sich das HgO gelöst hat (1 bis 3 Tage). Dann filtriert man die noch heisse Lösung und verdampft das Lösungsmittel langsam bis das entsprechende Salz auszufällen beginnt. Es wird aus Aceton oder aus trockenem Chloroform umkristallisiert.

14.1. Quecksilber(II)benzoat (16).

6 g Quecksilber(II)oxid in einer Soxhlethülse werden in einer Lösung von 10.6 g Benzoesäure in 200 ml absolutem Aceton eingetaucht. Nach 36 h Sieden wird das Lösungsmittel verdampft bis das Quecksilber(II)benzoat kristallin auszufallen beginnt.
Ausbeute 4.3 g (34% bezogen auf HgO).
Fp. 164-165°C (Lit.[25] Fp. 165°C).

$C_{14}H_{10}HgO_4$ (442.8)
Ber. Hg 45.3%
Gef.♦ Hg 42.6%

14.2. Quecksilber(II)-p-methylbenzoat (17).

Aus 6.5 g HgO , 8.4 g p-Methylbenzoesäure in 200 ml Aceton . Analog 14.1. Ausbeute 4.2 g (30%) Fp. 190-193°C.

$C_{16}H_{14}HgO_4$ (470.9)
Ber. Hg 42.5%
Gef. Hg 39.3%

♦ Schwermetallanalysen dieser Verbindung,und aller anderen hier dargestellten Quecksilbersalze, der Routineanalytik des FB. Chemie, Marburg.

14.3. Quecksilber(II)-p-methoxybenzoat (18).

Aus 10 g HgO und 14.1 g p-Methoxy-benzoesäure in 250 ml Aceton durch 2 tägiges Kochen. Ausbeute: 8,5 g (36%). Fp.: 195-200°C (aus Aceton).

$C_{16}H_{14}HgO_6$ (502.9)
Ber. Hg 39.9%
Gef. Hg 32.9%

14.4. Quecksilber(II)-p-chlorobenzoat (19).

Aus 10 g HgO mit 14.5 g p-Chlorbenzoesäure in 250 ml Aceton (3Tage Sieden). Ausbeute 9.5 g (40%).Fp.: Es tritt eine Umwandlung bei ca. 220°C und zeigt noch 50 Grad höher kein Schmelzpunkt.

$C_{14}H_8HgCl_2O_4$ (511.7)
Ber. Hg 39.1%
Gef. Hg 31.1%

14.5. Quecksilber(II)-p-nitrobenzoat(20).

Aus 10 g HgO mit15.6 g p-Nitrobenzoesäure in 250 ml abs. Aceton. 3 Tage unter Rückfluss erhitzt. Ausbeute 15.0 g (60.7%). Schmiltzt nicht bis 300°C.

$C_{14}H_8HgN_2O_8$ (532.8)
Ber. Hg 37.6%
Gef. Hg 38.6%

15. 1.1-Dibenzoyloxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (21).

Zu 0.97 g (3 mmol) 2.4.6-Triphenyl- λ^3-phosphorin (4) in 100 ml sauerstoffreiem trockenem Benzol wird unter Rühren und Einleiten von Reinst-N_2 innerhalb einer Stunde eine Mischung von 1.33 g (3 mmol) trockenem Quecksilber-(II)-benzoat (16)und 0.73 g (6 mmol) trockener Benzoesäure in Portionen

gegeben. Nach 20 h wird die Lösung filtriert, auf eine Säule (2 cm Durchmesser, 20 cm Lang) Kieselgel der Aktivitätsstufe IV gegeben und mit Benzol eluiert. Die benzolische Lösung wird im Vakuum eingedampft, der trockene Rückstand in wenig Aceton aufgenommen und vorsichtig mit Petroläther durch Reiben zur Kristallisation gebracht. Gelbe durchsichtige Platten. Ausbeute 0.82 g (48%). Fp. 128-130°C.

^{1}H-NMR in C_6D_6: δ = 6.8-8.2 ppm (25H, m) Signale der Phenylprotonen, 7.75 und 8.47 (2H, d, J_{P-H}= 44Hz.).

UV/Vis in 1.4-Dioxan: 403 nm (E=8850), in Cyclohexan: 397 nm (E=10100), 280 (E=31400).

IR.: 1740 cm^{-1} (C=O), 1730 cm^{-1} (C=O), 1230 und 1240 cm^{-1} (P-O-C).

$C_{37}H_{27}O_4P$ (566.6)
Ber. C 78.46% , H 4.81%
Gef. C 78.59% , H 4.78%

16. Photochemische Umlagerung von 1.1-Dibenzoyloxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (21) in 1-Benzoyloxy-1r-oxo-6-cis-benzoyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (22).

0.54 g der Verbindung 21 werden analog Verb. 8 45 min. in Lösung bestrahlt, wobei sich die gelbe Lösung grün färbt. Anschliessend wird im Vakuum eingeengt und wegen möglicherweise entstandener Säure mit Wasser gewaschen (das Waschwasser reagiert jedoch neutral) man trocknet über Nacht im Excikator über $CaCl_2$ im Vakuum, nimmt in wenig Benzol-Aceton (2:1) auf und trennt an einer Säule mit Kieselgel der Aktivitätsstufe IV. Mit reinem Benzol erhält man eine erste Fraktion unpolarer Nebenprodukte und etwas Ausgangssubstanz. Mit Aceton-Benzol (2:1) wird eine zweite Fraktion eluiert. Nach Eindampfen im Vakuum zur Trockene wird in wenig Aceton gelöst und mit wenig Petroläther ausgefällt. Man

kristallisiert erneut aus denselben Lösungsmitteln um, und erhält 152 mg (28%) blassgelber Kristalle vom Fp. 198-199°C .

^{1}H-NMR in $CDCl_3$: δ = 6.8 ppm (1H, q, J_{H-H} = 2Hz, J_{P-H} = 22 Hz) Signale für den Proton in Stellung 5, 7.4-8.1 ppm (26H, m) Phenylprotonen und Proton in 3 Stellung.

UV/Vis. (1.4-Dioxan) 371 nm (E=4040)

IR.: 1730 cm^{-1} (C=O Ester), 1660 cm^{-1} (C=O Arylketon) 1240 cm^{-1} (P=O).

$C_{37}H_{27}O_4P$ (566.6)
Ber. C 78.46% , H 4.81%
Gef.+ C 77.74% , H 4.96%

17. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1-p-substituierten Benzoyloxy-1-isopropoxy- λ^5-phosphorine.

In 180 ml sauerstoffreiem trockenem Benzol werden unter Stickstoff 6 mmol 2.4.6-Triphenyl- λ^3-phosphorin gelöst. Unter ständigem Rühren und Einleiten von trockenem reinst Stickstoff unter Lichtausschluss werden abwechselnd 6 mmol des entsprechenden p-substituierten Quecksilbersalzes und 8-9 mmol absolutes Isopropanol, in 20 ml absolutem Benzol gelöst, zugegeben. Nach 1 bis 4 Tagen Rühren im Dunkeln filtriert man vom elementaren Quecksilber und dampft das Lösungsmittel im Vakuum vollständig ein. Die weitere Aufarbeitung wird im einzelnen beschrieben.

17.1. 1-Benzoyloxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (23).

Aus 1.94 g (6 mmol) 2.4.6-Triphenyl- λ^3-phosphorin (4) mit 2.66 g (6 mmol) Quecksilber(II)benzoat (16)und 0.48 g (8 mmol) Isopropanol durch 1 tägiges Rühren bei Raumtemperatur. Nach Filtrieren und Eindampfen im Vakuum, wird mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie

+Analyse der Zentrale Routineanalytik des FB-Chemie, Marburg.

mit Aceton-Petroläther (1/3) von schneller wandernden unpolaren Anteilen (1.1-Diisopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin und unumgesetztes 2.4.6-Triphenyl- λ^3-phosphorin), und von nicht wandernden polaren Anteilen abgetrennt. Der mittlere Streifen wurde mit Benzol eluiert, wobei ein kleiner Teil des Produktes zersetzt wird. Man trennt diese an einer kleinen Säule mit Kieselgel der Aktivitätsstufe IV mit Benzol als Elutionsmittel. Die Lösung wird im Vakuum zur Trockene eingedampft. Durch Lösen in wenig Aceton und Versetzen mit Petroläther kristallisiert langsam die gelbe Verbindung aus. Ausbeute: 2 g (66%) analysenreines Produkt. Fp.: 160-161°C.

^{1}H-NMR in C_6D_6:
δ = 0.80 ppm (6H,d, J_{H-H} = 6 Hz), 4.33 ppm (1H, m, J_{H-H} = 6 Hz, J_{P-H} = 11Hz), 7.0-8.1 ppm (20 H, m), 8.15 ppm (2H,d, J_{P-H} = 40 Hz).
IR.: 1730 cm^{-1} (C=O), 960 cm^{-1} (P-O-Alkyl).

UV/Vis.: (Cyclohexan) 421 nm (E= 15000), 284 nm (E= 19500). (1.4-Dioxan) 422 nm (E= 16600), 283 nm (E= 20900).

$C_{33}H_{29}O_3P$ (504,6)
Ber.C 78.55% , H 5.79%
Gef.C 78.43% , H 5.59%

17.2. 1-Isopropoxy-1-(p-methylbenzoyloxy)-2.4.6- λ^5-phosphorin (24).

Aus 1.94 g (6mmol) 2.4.6-Triphenyl- λ^3-phosphorin (4) mit 2.82 g (6mmol) Quecksilber(II)p-methylbenzoat und 0.54 g (9mmol) Isopropanol durch 1 tägiges Rühren bei Zimmertemperatur. Es wird filtriert und im Vakuum eingedampft, in wenig Petroläther-Benzol (2:1) aufgenommen und mittels Säulenchromatographie an Kieselgel, Aktivitätsstufe IV (Säulenlänge 40 cm, Durchmesser 3 cm) mit dem obigen Lösungsmittelgemisch chromatographiert. Die erste Fraktion enthält unpolare Verunreinigungen, die zweite Fraktion praktisch reines Produkt 24. Nach Eindampfen im Vakuum

bei 29°C wird in Aceton gelöst und mit wenig Petroläther zum Kristallisieren gebracht. Es wird einmal auf gleicher Weise umkristallisiert, mit wenig Petroläther gewaschen und im Hochvakuum über $CaCl_2$ und Paraffinplätzchen getrocknet. Ausbeute 1.75 g (56.3%) analysenreines Produkt.
Fp.: 153-154°C.

^{1}H-NMR in C_6D_6: δ = 0.82 (6H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 1.82 ppm (3H, s) 4.45 ppm (1H, m, J_{H-H}= 6 Hz, J_{P-H} = 11 Hz), 6.6-8.1 ppm (19H, m) 7.75 und 8.40 ppm (2H, d, J_{P-H} = 39 Hz).

UV/Vis.: (Cyclohexan) 420 nm (E= 16600), 280 nm (E=20000), (1.4-Dioxan) 424 nm (E=17400) 283 nm (E=21100)

IR.: 1725 cm^{-1} (C=O), 965 cm^{-1} (P-O-Alkyl)

$C_{34}H_{31}O_3P$ (518.6)
Ber. C 78.84% , H 6.03%
Gef.+ C 79.06% , H 5.77%

17.3. 1-Isopropoxy-1-(p-methoxybenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (25) und 1-Isopropoxy-1-(p-methoxyphenoxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin 26 .

6 mmol (1.94 g) 2.4.6-Triphenyl- λ^3-phosphorin in 150 ml absolutem sauerstoffreiem Benzol, 8 mmol (4.03 g) Quecksilber (II)p-methoxybenzoat (18) und 8mmol (0.48 g) Isopropanol in 20 ml absolutem Benzol, bei Zimmertemperatur im Dunkel 36 h gerührt.

Aufarbeitung:

Die Reaktionslösung wird von überschüssigem Quecksilbersalz und von ausgefallenem metallischen Quecksilber abfiltriert und im Vakuum eingedampft, in wenig Petroläther-Benzol (2:1) aufgenommen und über eine Säule mit Kieselgel der Aktivitätsstufe IV mit demselben Lösungsmittelgemisch getrennt. Die erste Fraktion enthält unpolare Stoffe wie Ausgangsphosphorin 4 und wenig 1.1-Diisopropoxy-2.4.6-triphenyl-

+) Zentrale Routineanalytik des Fachbereichs Chemie, Marburg.

λ^5-phosphorin. Danach konnte man zwei nicht ganz getrennte Fraktionen erhalten. Die Dünnschichtchromatographie zeigte zwei Verbindungen an. Diese Fraktionen wurden vereinigt und im Vakuum eingedampft und erneut chromatographiert; dabei erhält man zwei gut getrennte Fraktionen.

Fraktion I:

Einengen der Lösung, lösen in Aceton und Fällen mit Petroläther gibt 0.73 g (24%) gelber Kristalle von 26 vom Fp. 164-165°C.

^{1}H-NMR in C_6D_6:

δ = 0.69 ppm (6H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 1.56 ppm (3H, s), 4.10 ppm (1H, m, J_{HH} = 6 Hz, J_{P-H} = 10 Hz), 6.95-7.66 ppm (19H, m), 7.75 ppm (2H, d, J_{P-H} = 40 Hz).

IR.: 970 cm^{-1} (P-O-Alkyl), 1255 cm^{-1} (P-O-Aryl).

UV/Vis.: (Cyclohexan) 427 nm (E=21600), 284 nm (E=26000), 227 nm (E=32200).
(1,4-Dioxan) 425 nm (E=21700), 310 nm (E=23700), 283 (E=25200).

$C_{33}H_{31}O_3P$ (506.6)
Ber. C 78.24% , H 6.16%
Gef. C 78.44% , H 6.11%

Fraktion II:

Analoges Aufarbeiten liefert 1.04 g (32.4%) der analysenreinen Verbindung 25 vom Fp. 161°C.

^{1}H-NMR in C_6D_6:

δ = 0.83 ppm (6H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 3.07 ppm (3H, s), 4.32 ppm (1H, m, J_{H-H} = 6 Hz, J_{P-H} = 11 Hz), 6.38-8.10 ppm (19H, m) , 8.17 ppm (2H, d, J_{P-H} = 39 Hz).

IR.: 1725 cm^{-1} (C=O), 967 cm^{-1} (P-O-Alkyl).

UV/Vis.: (Cyclohexan) 422 nm (E=15500). (1,4-Dioxan) 424 nm (E=17500).

$C_{34}H_{31}O_4P$ (534.6)
Ber. C 76.39% , H 5.85%
Gef.+ C 75.98% , H 6.10%

+) Zentrale Routineanalytik des FB-Chemie, Marburg.

17.4. 1-Isopropoxy-1-(p-chlorbenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (27).

Aus 1.95 g (6 mmol) 2.4.6-Triphenyl- λ^3-phosphorin(4)in 180 ml abs. sauerstoffreiem Benzol, mit 7 mmol (3.08 g) Quecksilber(II)p-chlorbenzoat und 9 mmol (0.54 g) Isopropanol durch 3 tägiges Rühren im Dunkeln unter reinst N_2 bei Zimmertemperatur. Die Lösung wird filtriert, im Vakuum eingedampft und mit Petroläther-Benzol (2:1) an einer Säule mit Kieselgel der Aktivitätsstufe IV von Nebenprodukten getrennt. Die erste Fraktion ist hauptsächlich 1.1-Diisopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin.
Nach Abnahme einer Zwischenfraktion mit wenig noch verunreinigtem Produkt erhält man eine Fraktion die die reine Verbindung 27 enthält. Sie wird im Vakuum eingedampft und aus Benzol-Petroläther (1:5) umkristallisiert.
Ausbeute an analysenreiner Verbindung 1.83 g (56.6%).
Fp. 147-149°C.

^{1}H-NMR in C_6D_6:
δ = 0.83 ppm (6H, d, J_{HH} = 6 Hz), 4.33 ppm (1H, m, J_{H-H} = 6 Hz, J_{P-H} = 10 Hz), 6.80-7.80 ppm (19H, m), 8.20 ppm (2H, d, J_{P-H} = 40 Hz).

IR.: 1730 cm^{-1} (C=O), 965 cm^{-1} (P-O-Alkyl).

UV/Vis.: (Cyclohexan) 420 nm ($E_{\mp}$ 16700), 280 nm (E=22600). (1.4-Dioxan) 419 nm (E=17200), 283 nm (E=22900).

$C_{33}H_{28}ClO_3P$ (539.1)
Ber. C 73.50% , H 5.24%
Gef. C 73.39% , H 5.34%

17.5. 1-Isopropoxy-1-(p-nitrobenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (28).

Aus 1.94 g (6 mmol) 2.4.6-Triphenyl- λ^3-phosphorin(4) in 180 ml abs. sauerstoffreiem Benzol, 3.2 g (6 mmol) Quecksilber(II)p-nitrobenzoat (20) und 8 mmol (0.48 g) Isopropanol in 20 ml abs. Benzol durch 2 tägige Reaktion im Dunkeln unter reinst-N_2 bei Zimmertemperatur.

Die Reaktionslösung wird wie unter 17.4 aufgearbeitet. Umkristallisieren aus Aceton durch Zugabe von Petroläther gibt 1,75 g (53%) ziegelroter Kristalle vom Fp.148°C.

^{1}H-NMR in C_6D_6:
δ = 0.87 ppm (6H, d, J_{HH}= 6 Hz), 4.42 ppm (1H, m, J_{H-H} = 6 Hz, J_{P-H} = 11 Hz), 7.0-7.8 ppm (19H, m), 8.20 ppm (2H, d, J_{P-H} = 40 Hz).

IR.: 1730 cm^{-1} (C=O), 965 cm^{-1} (P-O-Alkyl).

UV/Vis.: (Cyclohexan) 412 nm (E=18900). (1.4-Dioxan) 415 nm (E=17850).

$C_{33}H_{28}NO_5P$, (549.6)
Ber. C 72.12% , H 5.13%
Gef. C 72.12% , H 5.18%

18. Thermische Umlagerung von 1-Isopropoxy-1-(p-nitrobenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (28) in 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-nitrobenzoyl)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (33).

0.40 g (0.73 mmol) der Verbindung 28 werden in 40 ml absolutem Xylol gelöst und die rote Lösung unter reinst N_2 zum gelinden Sieden erhitzt. Nach 12 h wird die Reaktionslösung im Vakuum eingedampft in Aceton aufgenommen und mit Petroläther versetzt. Man erhält 0.2 g (50%) gelber Kristalle der analysenreinen Verbindung 33 . Fp.: 179-180°C.

^{1}H-NMR in $CDCl_3$:
δ = 0.78 ppm (3H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 1.04 ppm (3H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 4.30 ppm (1H, m, J_{H-H} = 6 Hz, J_{P-H} = 8 Hz)
6.48 und 6.76 ppm (1H, quart., J_{H-H} = 2 Hz, J_{P-H} = 18 Hz)
6.63 und 7.23 ppm (1H, quart., J_{H-H} = 2 Hz, J_{P-H} = 36 Hz)
7.2 bis 8.2 ppm (19H, m).

UV/Vis.: (1.4-Dioxan) 381 nm (3800).

IR.: 1675 cm^{-1} (C=O), 1240 cm^{-1} (P=O).

M.S.: Molekularpeak 549 m/e.

$C_{33}H_{28}NO_5P$ (549.6)
Ber. C 72.12% , H 5.13%
Gef. C 72.04% , H 5.05%

19. Thermische Umlagerung von 1-Isopropoxy-1-(p-chlorbenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin (27) in 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-chlorbenzoyl)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (32).

0.30 g (0.55 mmol) λ^5-Phosphorin 27 werden in 30 ml trockenem sauerstoffreiem Toluol gelöst und unter Stickstoff 8 h zum gelinden Sieden erhitzt. Dann entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, löst in wenig Aceton und gibt einige Tropfen Petroläther zu, wobei 32 kristallisiert. Es wird erneut aus den selben Lösungsmitteln umkristallisiert. Ausbeute: 100 mg (33%). Fp.: 185-188°C.

^{1}H-NMR in $CDCl_3$:
δ = 0.78 ppm (3H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 1.05 ppm (3H, d, J_{H-H}= 6 Hz). 4.30 ppm (1H, m, J_{H-H} = 6 Hz, J_{P-H} = 8 Hz), 6.55 und 6.82 ppm (1H, quart., J_{H-H} = 2 Hz, J_{P-H} = 18 Hz), 6.65 und 7.10 ppm (1H, teil des quart., J_{H-H} = 2 Hz), 7.15-8.10 ppm (19H, m).

UV/Vis.: (1.4-Dioxan) 373 nm (E=4500).

IR.: 1670 cm^{-1} (C=O), 1230 cm^{-1} (P=O)

M.S.: 539 m/e Molekularpeak.

$C_{33}H_{28}ClO_3P$ (539.0)
Ber. C 73.50% , H 5.24%
Gef. C 73.25% , H 5.36%

20. Allgemeine Vorschrift zur Photoumlagerung der 1-Isopropoxy-1-p-substituierten-benzoyloxy-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorine 23, 24, 25, 27 und 28 .

1 mmol des entsprechenden λ^5-Phosphorins wird in 800 ml absolutem sauerstoffreiem Cyclohexan unter Reinst-N_2 gelöst und in einem langen Bestrahlungskolben aus Duranglas (durchlässig bis 300 nm) gegeben. Der Kolben wird unter N_2 fest verschlossen und die Lösung in einem mit fliessenden Wasser thermostabilisierten Bad aus Duranglas eingehängt.
Man rührt ständig mit einem Magnetrührer. Die Lösungen werden 1-4 h mit der 2000 Watt Wolframlampe bestrahlt. Anschliessend wird im Vakuum eingeengt, mit Diäthyläther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Filtrieren und Eindampfen wird aus Aceton mit wenig Petroläther versetzt und durch Reiben auskristallisieren lassen.

20.1. 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-benzoyl-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (29).

Aus 0.505 g (1 mmol) des λ^5-Phosphorins 23 durch 3 stündiges Bestrahlen. Ausbeute an analysenreiner Verbindung 29: 0.23 g (45.6%). Fp.: 189-190°C.

^{1}H-NMR in $CDCl_3$:
δ = 0.77 ppm (3H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 1.04 ppm (3H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 4.27 ppm (1H, d, J_{H-H} = 6 Hz, J_{P-H} = 8 Hz), 6.53 und 6.84 ppm (1H, quart., J_{H-H} = 2 Hz, J_{P-H} = 19 Hz), 6.60 und 7.20 ppm (1H, quart., J_{H-H} = 2 Hz, J_{P-H} = 34 Hz).

UV/Vis.: (1.4-Dioxan) 370 nm (E=4540).

IR.: 1670 cm^{-1} (C=O), 1227 cm^{-1} (P=O).

M.S.: Molekularpeak 504-505 m/e.

$C_{33}H_{29}O_3P$ (504.6)
Ber. C 78.55% , H 5.79%
Gef. C 78.38% , H 5.76%

20.2. 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-methylbenzoyl)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (30).

Aus 0.49 g (0.94 mmol) des λ^5-Phosphorins 24 durch 2 stündiges Bestrahlen. Ausbeute an analysemreinem Produkt 30 0.20 g (41%). Fp.: 192-193°C (Zersetzung).

^{1}H-NMR in $CDCl_3$:
δ = 0.75 ppm (3H, d, J_{HH} = 6 Hz), 1.02 ppm (3H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 2.25 ppm (3H, s), 4.27 ppm (1H, m, J_{H-H} = 6 Hz, J_{P-H} = 8 Hz), 6.52 und 6.84 ppm (1H, quart., J_{H-H} = 2 Hz, J_{P-H} = 18 Hz), 6.60 und 7.16 ppm (1H, quart., J_{H-H} = 2 Hz, J_{P-H} = 36 Hz), 7.24 bis 8.00 ppm (19 H, m).

UV/Vis.: (1.4-Dioxan) 369 nm (E=3500).

IR.: 1665 cm^{-1} (C=O), 1230 cm^{-1} (P=O).

$C_{34}H_{31}PO_3$ (518.6)
Ber. C 78.84% , H 6.03%
Gef. C 78.58% , H 5.91%

20.3. 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-methoxybenzoyl)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien(2.4) (31).

Aus 0.51 g (0.95 mmol) 1-Isopropoxy-1-(p-methoxybenzoyloxy)-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (25) durch 2 stündiges Bestrahlen. Ausbeute: 0.28 g (55%). Fp. 183°C.

^{1}H-NMR in $CDCl_3$:
δ = 0.75 ppm (3H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 1.02 ppm (3H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 3.74 ppm (3H, s), 4.24 ppm (1H, m, J_{H-H} = 6 Hz, J_{P-H} = 8 Hz), 6.54-6.80 ppm (1H, quart., J_{H-H} = 2 Hz, J_{P-H} = 17 Hz), 6.65 ppm (2H, d) Teil des A_2B_2 Systems, 7.15 bis 7.88 ppm (17 H, m).

UV/Vis.: (1.4-Dioxan) 366 nm (E=5740).

IR.: 1665 cm^{-1} (C=O), 1245 cm^{-1} (P=O).

M.S.: Molekularpeak 534 m/e .

$C_{34}H_{31}O_4P$ (534.6)
Ber. C 76.39% , H 5.85%
Gef. C 76.27% , H 5.80%

20.4. 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-chlorbenzoyl)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (32).

Aus 0.55 g (1.02 mmol) des λ^5-Phosphorins 27 durch 4 stündiges Bestrahlen. Ausbeute: 0.26 g (47%). Fp.: 186-188°C.

^{1}H-NMR in $CDCl_3$:
δ = 0.78 ppm (3H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 1.05 ppm (3H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 4.30 ppm (1H, m, J_{H-H} = 6 Hz, J_{P-H} = 8 Hz), 6.55 und 6.82 ppm (1H, quart., J_{H-H} = 2 Hz, J_{P-H} = 18 Hz), 6.65 und 7.10 ppm (1H, Teil des Quart., J_{H-H} = 2 Hz), 7.24 bis 8.00 ppm (19 H, m).

UV/Vis.: (1.4-Dioxan) 373 nm (E=4530).
IR.: 1670 cm^{-1} (C=O), 1230 cm^{-1} (P=O).

M.S.: Molekularpeak 539 m/e.

$C_{33}H_{28}ClO_3P$ (539.0)
Ber. C 73.50% , H 5.24%
Gef. C 73.28% , H 5.25%

20.5. 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-(p-nitrobenzoyl)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphacyclohexadien (2.4) (33).

0.5 g (0.91 mmol) des λ^5-Phosphorins 28 durch 1 stündiges Bestrahlen. Ausbeute: 0.48 mg (96%) analysenreiner Verbindung. Fp.: 180°C.

^{1}H-NMR in $CDCl_3$:
δ = 0.78 ppm (3H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 1.04 ppm (3H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 4.30 ppm (1H, m, J_{H-H} = 6 Hz, J_{P-H} = 8 Hz) 6.48 und 6.76 ppm (1H, quart., J_{H-H} = 2 Hz, J_{P-H} = 18 Hz), 6.63 und 7.23 ppm (1H, quart., J_{H-H} = 2 Hz, J_{P-H} = 36 Hz), 7.2 bis 8.2 ppm (19 H, m).

UV/Vis.: (1.4-Dioxan) 381 nm (E=3800).

IR.: 1675 cm^{-1} (C=O), 1240 cm^{-1} (P=O).

M.S.: Molekularpeak 549 m/e.

$C_{33}H_{28}NO_5P$ (549.6)
Ber. C 72.12% , H 5.13%
Gef. C 72.33% , H 5.31%

21. Thermische Umlagerung des 1-Isopropoxy-1r-oxo-6-cis-benzoyl-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphacyclohexadien-(2.4) (29) in 1-Benzoyloxy-1-isopropoxy-2.4.6-triphenyl- λ^5-phosphorin (23).

0.13 g (0.26 mmol) des λ^5-Phosphacyclohexadiens-(2.4) 29 werden in 50 ml absolutem sauerstoffreiem Toluol zum Sieden erhitzt. Die Reaktion wird mittels der Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach 2 h die Lösung intensiv gelb gefärbt. Es wurde im Vakuum eingedampft, und an einer kleinen Säule über Kieselgel der Aktivitätsstufe IV vom unumgesetzten λ^5-Phosphacyclohexadien-(2.4) mit Benzol als Elutionsmittel getrennt. Nach Einengen der Lösung wird in wenig Aceton gelöst, und durch Reiben und Zugeben von Petroläther zum Kristallisieren gebracht. Ausbeute an analysenreiner Verbindung: 52 mg (40%). Fp. 160°C.

^{1}H-NMR in C_6D_6:
δ = 0.80 ppm (6H, d, J_{H-H} = 6 Hz), 4.33 ppm (1H, m, J_{H-H} = 6 Hz, J_{P-H} = 11 Hz), 7.0-8.1 ppm (20 H, m), 7.76 und 8.42 ppm (2H, d, J_{P-H} = 40 Hz).

22. Photochemische Cycloreversion von 1.3.5-Triphenyl-6-methyl-8-isopropoxy-8-oxo-7-oxa-8-phospha-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4) (15).

120 mg (0.27 mmol) der Verbindung 15 wurden in 400 ml sauerstoffreiem trocknem Cyclohexan unter Reinstickstoff in einer Bestrahlungsapparatur aus Quarz (Zwangsumlaufapparat, Firma Otto Fritz GmbH.) mit fliessendem Wasser zwischen 16 und 20°C thermostabilisiert, und 4 h mit einem

Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt. Danach wurde die Lösung im Vakuum eingedampft, in Diäthyläther aufgenommen und mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, im Vakuum eingedampft, in trockenem Benzol aufgenommen und an einer kleinen Säule basischem Al_2O_3 mit Benzol chromatographiert. Die einzige Fraktion wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Aethanol umkristallisiert. Ausbeute an 2.4.6-Triphenyltoluol: 65 mg (75%), Fp. 111-112°C.

Literaturverzeichnis

1) A. Hettche, Dissertation, Universität Marburg, 1971; A. Hettche, K.Dimroth, Tetrahedron Letters, 1045 (1972).
2) A. Hettche, Dissertation, Universität Marburg, S.63, 1971.
3) G. Märkl, A.Merz, Tetrahedron Letters, 1215 (1971).
4) G. Märkl, K.-H. Heier, Angew. Chem. , 84 , 1066 (1972).
5) G. Märkl, D.E. Fischer, Tetrahedron Letters, 223 (1973).
6) R.F. Hudson, Chem. in Brit., 7 , 287 (1971).
7) R.F. Hudson, Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry, Academic Press, London, New York, 1965, S. 135.
8) Paul de Mayo, Molecular Rearrangements, Interscience Publishers, New York, London, 1963, 639.
9) A.H. Blatt, Chem. Rev., 27 , 413 (1940).
10) M.J.S. Dewar, N.A. Puttman. J.Chem. Soc. , 4080 (1959).
11) V.I. Stenberg, Photo-Fries-Reaction and Related Rearrangements in Organic Photochemistry, O.L. Chapman (Ed.) Marcel Dekker, Inc., New York, 1967 , S. 127 ff.
12) A.Hettche, K.Dimroth, Tetrahedron Letters , 829 (1972)
13) W.Städe, Dissertation, Universität Marburg, 1968, S. 24 ff.
14) L.J.Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, John Wiley + Sons, Inc., New York, 1962, S. 134.
15) ibid, S. 312 u. dort angegebene Literatur.
16) ibid, S. 316.
17) W.Städe, Dissertation, Universität Marburg, 1968, S.67.
18) Vgl. K. Mislow, Einführung in die Stereochemie, Verlag Chemie, 1967, S. 68 und 87.
19) W.Städe, Dissertation, Universität Marburg, 1968, S. 58.
20) J. Seibl, Massenspektrometrie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1970, S. 73 ff.
21) K.L. Marsi, R.T. Clark, J. Amer. Chem. Soc., 92 , 3791 (1970).
22) D.Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi, P. Gillespie, Angew. Chem., 85 , 99 ff (1973).
23) P. Gillespie et al., Angew. Chem., 83 , 691 (1971).
24) W. Städe, Dissertation, Universität Marburg, 1968, S. 30.
25) O. Dimroth, Habilitationsschrift, Tübingen, 1900, C. 1901 I, 449.

26) W. Städe, Dissertation, Universität Marburg, 1968, S. 49 ff.
27) K. Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy, Nakodo Co. Limited, Tokio, 1964, S. 42 ff.
28) A. Hettche, Dissertation, Universität Marburg, 1971, S. 38.
29) Ernest L. Eliel, Stereochemistry of Carbon Compounds, McGraw-Hill Co., Inc., 1962, S. 434 ff.
30) R. Livingston, Technique of Organic Chemistry, A. Weissberger (Herausg.), Band VIII/1, S. 122 ff., Interscience Pub., Inc., New York, 1961.
31) K. Dörffel, Z. Analyt. Chem., 185, 1 (1962).
32) S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill Co., Inc., 1941.
33) R. Livingston, Technique of Organic Chemistry, A. Weissberger (Herausg.), Band VIII/1, S. 28-29, Interscience Pub. Inc., New York, 1961.
34) F.W.Schuler, A. W.Murphy, J.Amer.Chem.Soc., 72, 3155 (1950).
35) K. Schwetlick, Kinetische Methoden der Untersuchung von Reaktionsmechanismen, D.V.W., Berlin, 1971, S. 102-104.
36) Chr. Reichardt, K.Dimroth, Fortschr. Chem. Forschung, 11, 1 (1968)
37) L.P. Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Co., New York (1970), S. 355 ff.
38) B.H. McDaniel, H.C. Brown, J.Org.Chem., 23 , 420 (1958).
39) L.P. Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Co., New York, 1970, S. 28-31.
40) Chr. Reichardt, Lösungsmitteleffekte in der Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1969, S. 55 ff.
41) H. Kaufmann, A. Wassermann, J.Chem.Soc., 870, 1939.
42) Arthur C. Cope, E.M. Hardy, J.Amer.Chem.Soc., 62 , 441 (1940).
43) K.Fukui, H.Fujimoto, Tetrahedron Letters, 251 (1966).
44) R.B. Woodward, R.Hoffmann, Angew.Chem., 81 , 844 (1969).
45) K.Fukui, Fortschr. Chem.Forsch., 15 65 (1970).
46) K.Fukui, Accounts of Chem. Res., 2 , 57 (1971).
47) H. Oehling, W.Schaefer, A.Schweig, Angew.Chem., 83, 723 (1971); Angew.Chem. internat. Edit., 10 , 656 (1971).

48) H.K. Hughes et al., Anal. Chem. 24 , 1349 (1952).
49) R.B. Woodward, R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1972.
50) R.B. Woodward, R. Hoffmann, Angew.Chem., 81 , 797 (1969).
51) Ernest L. Eliel, Stereochemistry of Carbon Compounds, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1962, S. 273.
52) A. Padwa, R. Gruber, L. Hamilton, J. Amer. Chem. Soc., 89 , 3077 (1967).
53) Manfred Saure, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1959.
54) Harald Suhr, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1965, S. 89.
55) T.H. Siddall, C.A. Prohaska, J.Amer.Chem. Soc., 84 , 2504 (1962).
56) E.F. Mooney und P.H. Winson, Carbon-13-Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, in E.F. Mooney, Ed. , Annual Review of NMR-Spectroscopy, Bd. 2, Academic Press, London, New York, 1969, S. 181.
57) K.Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy, Nakodo Co., Limited, Tokio, 1964, S. 24.
58) G.T. Pilugin, S.V. Shinkorenko, Zhur. Obschei. Khim., 28 , 1284 (1958).
59) H.S. Gutowsky, D.W. McCall, J.Chem.Phys., 22 , 162 (1954).
60) R.W. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem., 81 , 826 (1969).
61) Milton Orchin, H.H. Jaffe, The Importance of Antibonding Orbitals, Houghton Mifflin Co., Boston, 1967, S. 53 ff.
62) H. Mauser, Z. Naturforsch., 23b, 1021 (1968).
63) H. Mauser, ibid., 23b, 1025 (1968).
64) Chr. Reichardt, Lösungsmitteleffekte in der Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße., 1969, S. 141.
65) W.L. Dilling, J.Org. Chem., 31, 1045 (1966).
66) J. Nys, A. van Dormael, G. Verbecke, Chimia, 19 , 315 (1965).
67) H. van Bekkum, P.E. Verkade, B.M. Wepster, Rec. Trav.Chim., 78, 815 (1959).
68) H. Kobsa, J.Org. Chem., 27, 2293 (1962)

69) Nguyen Trong Anh. Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendungen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße., 1972, S. 78.
70) H.E. Zimmermann, Accounts of Chem. Res., 4. 272 (1971).
71) E. Baggiolini, K. Schaffner, O.Jeger, Chem. Commun., 1105 (1969).
72) R.C. Dougherty, J.Amer. Chem.Soc., 93 , 7187 (1971).
73) C.E.Griffin, W.E. Bentrude, G.M. Johnson, Tetrahedron Letters, 969 (1969).
74) K. Dimroth, N. Greif, H. Perst, F.W.Steuber, Angew.Chem., 79,58 (1967).
75) H.Halpaap, Chemiker Ztg., 89, 835 (1965)
76) J.Bargon, H. Fischer, U.Johnson, Z.Naturforschung, 22a, 1551 (1967).
77) J.A. Riddick, W.B. Bunger, Organic Solvents, in A. Weissberger, Techniques of Chemistry, Vol. II, Wiley-Interscience, New York, London (1970).
78) R. Lombard, J.P. Stephan, Bull. Soc. Chim. France,1458 (1958).
79) K. Dimroth, C. Reichardt, K. Vogel, Organic Syntheses, 49, 121, John Wiley and Sons, Inc. , New York, N.Y., 1969.
80) F.P. Kohler, H.M. Chadwell, Organic Syntheses, 2 , 1 (1922).
81) W.Städe, Dissertation, Universität Marburg, 1968, S. 85.
a) W.Städe, ibid., S. 87.
82) A.D. Cross, Practical Infra-Red Spectroscopy, Butherworth and Co. Ltd., London, 1964, S. 79.
83) H. Kanter, K.Dimroth, Angew.Chem., 84 , 1145 (1972).
84) G. Lasnier, N.Ronzani, J-J. Godfroid, Bull. Soc. Chim. Fr. 3059 - 3064 (1971).

Lebenslauf

Am 19. Juni 1941 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Manuel Constenla und seiner Ehefrau Rosario, geb. Umaña-Vargas in San Jose, Costa Rica geboren. Ich besuchte die Volksschule von 1948 bis 1953 alsdann das Gymnasium des Dominikaner Ordens in San Jose von 1954 bis 1958. Am 12.12.1958 bestand ich die Reifeprüfung.
Mein Universitätsstudium begann mit einem Probestudium an der Universität Tübingen. Am Ende des WS 1959/1960, nach Absolvierung von zwei Semestern, habe ich mich nach Paragraph 5 der "Grundsätze für die Zulassung von Studienbewerbern mit ausländischem Reifezeugnis" den vorgeschriebenen Prüfungen in Anorganischer und Organischer Chemie sowie in Physik unterzogen und diese bestanden. 1960 begann ich mit dem Chemiestudium an der Universität Tübingen, wo ich im Juli 1963 die Diplomchemiker-Vorprüfung bestand. Vom WS 1963/1964 bis zum WS 1966/1967 vervollständigte ich die für das Diplomexamen und für die Promotion erforderlichen Vorlesungen und Praktika. Nach einer Unterbrechung meines Studiums, fertigte ich in der Zeit von Februar 1969 bis Juli 1970 die Diplomarbeit (Licentiatur) unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Adrian Chaverri an der Universität Costa Rica, über "Derivados del 9.10-Dihidrofenantreno" an. Am 21. Oktober 1970 bestand ich das Diplom-Hauptexamen. Im Juni und Juli 1971 war ich National Science Foundation-Stipendiat an der Duke University, Durham, N.C., USA. Von Oktober 1971 bis Februar 1973 fertigte ich die vorliegende Promotionsarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Karl Dimroth im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg an.
Seit Oktober 1971 bin ich Stipendiat des Deutschen Akademischen Austauschdienstes, Bonn.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

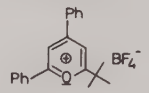
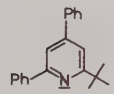
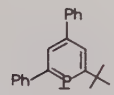
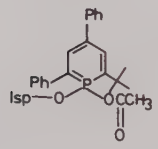
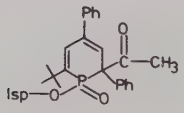
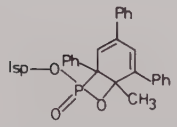
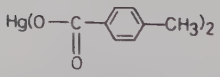
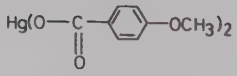
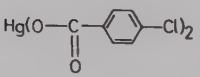
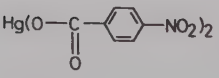
Aurich, Babel, Bayer, Bayh, Bollnow, Braun, Brodersen, Bues, Bursey, Chaverri, Dimroth, von Engelhardt, Hanack, Haussuehl, Hellmann, Henkens, Hückel, Jeffs, Kortüm, Kraus, Krüger, Lochmüller, Mauser, Mc Phail, Möllenstedt, E. Müller, Opitz, Palmer, Quin, Rieker, Rüdorff, Rundel, Schmid, Smith, Strobel, Suhr, Tischner, Trieschmann, Wells, Weiskirchner, Wielandt, Wilder.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Karl Dimroth, möchte ich für die Stellung des Themas herzlichen Dank sagen. Er hat diese Arbeit grosszügig gefördert, und durch zahlreiche Diskussionen und wertvolle Hinweise unterstützt.

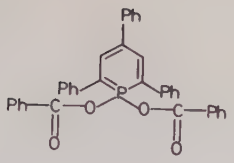
Herrn Doz. Dr. F. Bär danke ich für Sachhilfe und Ratschläge. Den Mitarbeitern der Zentralen Einrichtungen des Fachbereichs danke ich für ihre Hilfe. Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst danke ich für ein Stipendium und für die Unterstützung bei der Vervielfältigung der vorliegenden Arbeit.

Anhang

Verzeichnis der neu dargestellten Verbindungen
(Isp.=$(CH_3)_2CH$—)

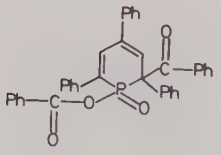
Verb.Nr.	Verb.	Darst. Seite
2		129
3		130
5		131
7		132
11		134
15		137,138
17		139
18		140
19		140
20		140

21



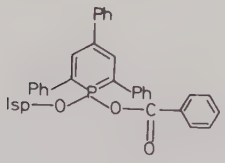
140

22



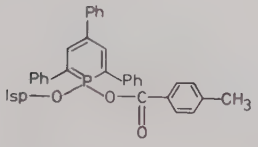
141

23



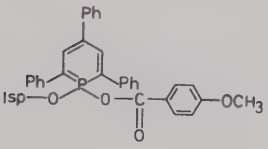
142

24



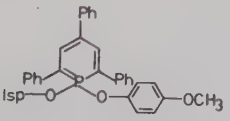
143

25



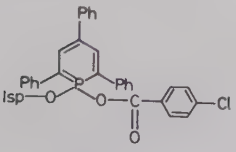
144

26



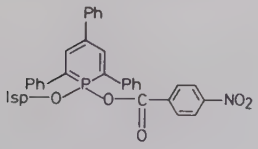
144

27



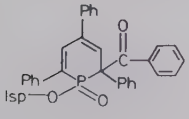
146

28

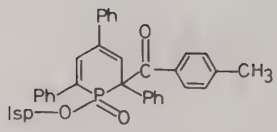


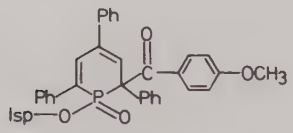
146

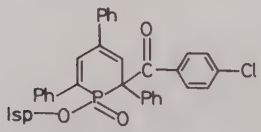
29

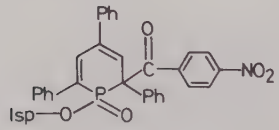


149

30  150

31  150

32  148,151

33  147,151